

SÉRIE A, N° 256

N° D'ORDRE :

280

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(SCIENCES PHYSIQUES)

PAR

M. BADOCHÉ

INGÉNIEUR I. C. P.

ASSISTANT DE LA CHAIRE DE CHIMIE ORGANIQUE AU COLLÈGE DE FRANCE

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES HYDROCARBURES COLORÉS.
DESCRIPTION ET ÉTUDE D'UN HYDROCARBURE BLEU
ET DE PLUSIEURS HYDROCARBURES INCOLORES QUI
LUI SONT APPARENTÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 MAI 1933 Avril 1933 devant la Commission d'examen

MM. JEAN PERRIN.... *Président.*

E. BLAISE } *Examinateurs.*
P. PASCAL }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1933

SÉRIE A, N° 256

N° D'ORDRE :

280

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(SCIENCES PHYSIQUES)

PAR

M. BADOCHÉ

INGÉNIEUR I. C. P.

ASSISTANT DE LA CHAIRE DE CHIMIE ORGANIQUE AU COLLÈGE DE FRANCE

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES HYDROCARBURES COLORÉS.
DESCRIPTION ET ÉTUDE D'UN HYDROCARBURE BLEU
ET DE PLUSIEURS HYDROCARBURES INCOLORES QUI
LUI SONT APPARENTÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Avril 1933 devant la Commission d'examen**

MM. JEAN PERRIN.... *Président.*

E. BLAISE } *Examineurs.*
P. PASCAL }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1933

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... G. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire.... M. MOLLIARD.

Profess. honoraires..	{	H. LE CHATELIER.	EMILE PICARD.
		H. LEBESGUE.	RÉMY PERRIER
		A. FERNBACH.	LÉON BRILLOUIN.
		A. LEDUC.	A. DEREIMS.

Professeurs	{	E. GOURSAT.....	Analyse supérieure et algèbre supér.
		P. JANET.....	Electrotechnique générale.
		F. WALLERANT...	Minéralogie.
		P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
		M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
		EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
		H. ABRAHAM.....	Physique.
		M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
		E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
		GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
		JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
		L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
		M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
		G. URBAIN.....	Chimie générale.
		L. MARQUIS.....	Aviation.
		E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et théorie des transf.
		A. COTTON.....	Physique générale.
		J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
		CHARLES FABRY...	Physique.
		R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
		P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
		CHARLES PÉREZ...	Zoologie.
		E. BLAISE.....	Chimie organique.
		P.-A. DANGEARD..	Botanique.
		LÉON BERTRAND...	Géolog. structurale et géolog. appliquée.
		E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
		G. JULIA.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
		PAUL MONTEL....	Mécanique rationnelle.
		V. AUGER.....	Chimie appliquée.
		P. WINTREBERT..	Anatomie et histologie comparées.
		O. DUBOSQ.....	Biologie maritime.
		EUGÈNE BLOCH....	Physique théorique et phys. céleste.
		L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique.
		HENRI VILLAT....	Mécanique des fluides et applications.
		CH. JACOB.....	Géologie.
P. PASCAL.....	Chimie minérale.		
E. ESCLANGON....	Astronomie.		
H. BENARD.....	Mécanique expérimentale des fluides.		
C. MAUGUIN.....	Minéralogie.		
L. BLARINGHEM..	Botanique.		
A. GUILLIERMOND.	Botanique (P. C. N.).		
A. DENJOY.....	Mathématiques générales.		
A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).		
H. BÉGHIN.....	Mécanique physique et expérimentale.		
De BROGLIE.....	Théories physiques		



E. PÉCHARD..... Chimie (Ens. P.C.N.).	FOCH..... Méc. exp. des fluides.
A. GUILLET..... Physique.	PAUTHENIER..... Physique (P. C. N.).
M. GUICHARD..... Chimie minérale.	VILLEY..... Méc. phys. et expér.
A. MICHEL-LEVY... Péetrographie.	LABROUSTE..... Physique du Globe.
H. MOUTON..... Chimie physique.	FREUNDLER..... Chimie (P. C. N.).
L. DUNOYER..... Optique appliquée.	PRENANT..... Zoologie.
M. JAVILLIER.... Chimie biologique.	P. JOB..... Chimie générale.
ROBERT-LEVY... Zoologie.	CHRETIEN..... Optique appliquée.
A. DEBIERNE..... Radioactivité.	G. BOHN..... Zoologie (P. C. N.).
E. DARMOIS..... Physique.	R. COMBES..... Sc. Natur. (P. C. N.).
G. BRUHAT..... Physique.	GARNIER..... Méc. Rationnelle.
F. PICARD..... Zool. (Ev. êtres org.)	PERES..... Méc. des fluides.
L. JOLEAUD..... Paléontologie.	LAUGIER..... Physiologie générale.
M. FRECHET..... Calcul des probab.	TOUSSAINT..... Techn. aéronautique.
et phys. math.	HACKSPILL..... Chimie (P. C. N.).
M ^{me} RAMART-LUCAS Chimie organ.	

Secrétaire..... A. PACAUD
Secrétaire honoraire... D. TOMBECK

A Monsieur le Professeur CHARLES DUFRAISSE

Sous-Directeur du Laboratoire de Chimie organique
du Collège de France,

Professeur à l'Ecole de Physique et Chimie industrielles
de la Ville de Paris.

En témoignage de ma profonde gratitude.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

RECHERCHES SUR LES HYDROCARBURES COLORÉS

DESCRIPTION ET ÉTUDE D'UN HYDROCARBURE
BLEU ET DE PLUSIEURS HYDROCARBURES
INCOLORES QUI LUI SONT APPARENTÉS

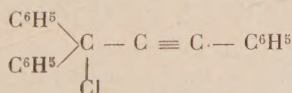
PAR M. BADOCHÉ

Ingénieur I. C. P.

Assistant de la Chaire de chimie organique au Collège de France.

INTRODUCTION

La décomposition thermique de l'éther chlorhydrique du
diphénylphényléthynylcarbinol



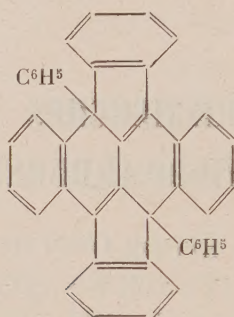
peut fournir à côté du tétraphényl-1.1'.3.3' rubène ⁽¹⁾ ou
rubène ordinaire, C⁴²H²⁸, différents autres hydrocarbures ⁽²⁾.
C'est l'un de ces derniers, le diphényl-9.11 bis (o.phény-
lène)-9.12.10.11 dihydro-9.11 naphtacène ⁽³⁾, qui a servi

⁽¹⁾ Nomenclature rationnelle des rubènes adoptée par CH. DUFRAISSE,
Bull. Soc. Chim., [4] 51 (1932), p. 1486.

⁽²⁾ CH. MOUREL, CH. DUFRAISSE et P. M. DEAN, *C. R. Ac. Sc.*, 182,
(1926), p. 1440.

⁽³⁾ CH. DUFRAISSE et L. ENDERLIN, *C. R. Ac. Sc.*, 194 (1932), p. 183.

de point de départ aux recherches exposées dans ce travail.



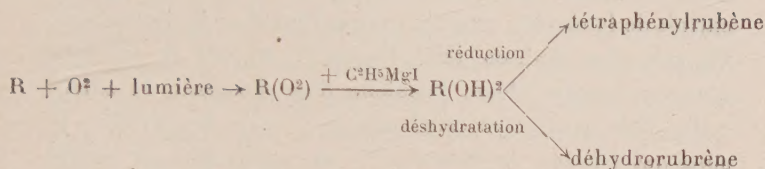
La composition centésimale de cet hydrocarbure ne diffère de celle du tétraphénylrubène $C^{42}H^{28}$, que par une molécule d'hydrogène en moins ce qui en fait un « déhydrorubène » de formule $C^{42}H^{26}$. Pour éviter la longue dénomination de cet hydrocarbure, je la remplacerai au cours de cet exposé par le terme de déhydrorubène, qui indique à la fois l'origine et la composition du corps.

En dehors de sa formation à partir de l'éther chlorhydrique, nous avons constaté, Ch. Dufraisse et moi-même, que le déhydrorubène résultait de la déshydratation du dihydroxy-1.1' dihydro-1.1' tétraphényl-1.1'.3.3' rubène $C^{42}H^{28}(OH)^2$ ⁽¹⁾.

D'autre part celui-ci soumis à l'action de l'hydrogène naissant redonne le tétraphénylrubène.

Ainsi partant de ce dernier, après une série de transformations relativement simples, on peut, soit revenir au point de départ, le tétraphénylrubène, $C^{42}H^{28}$, soit aboutir au déhydrorubène, $C^{42}H^{26}$. Cette série de transformations peut être schématisée par les formules ci-dessous où le tétraphénylrubène est simplement représenté par la lettre R.

(¹) Ch. DUFRAISSE et M. BADOCHÉ, *C. R. Ac. Sc.*, 193 (1931), p. 63.



Au moment où ce travail a été entrepris, j'avais en vue de rechercher si la constitution primitive s'était maintenue dans le produit de déshydrogénation, et, pour cela, de voir si l'addition de deux atomes d'hydrogène ne permettrait pas le retour au tétraphénylrubène.

Or, par la suite, Ch. Dufraisse et L. Enderlin ⁽¹⁾ ont établi que la déshydratation du dérivé $\text{C}^{42}\text{H}^{28}(\text{OH})_2$ déterminait une modification importante du squelette; elle lui fait perdre sa structure bifulvénique et la transforme en une configuration naphtacénique. Dans ces conditions, l'addition d'une molécule d'hydrogène à l'hydrocarbure $\text{C}^{42}\text{H}^{26}$ avait peu de chance de provoquer, à l'intérieur d'une telle molécule, les transformations nécessaires pour la ramener à la structure primitive. C'est effectivement ce que j'ai constaté dans une première partie de mon travail.

Quel que soit l'intérêt qui me paraissait attaché à ces recherches, je n'aurais peut-être pas été tenté de les développer dans la même direction, si je n'avais constaté au cours de celles-ci, la production d'un hydrocarbure remarquable tout à la fois par la « profondeur » de sa teinte et par l'intensité de sa coloration, d'un hydrocarbure bleu.

Il m'a semblé qu'un tel corps méritait une étude spéciale, car les hydrocarbures colorés à teintes profondes, les bleus entre autres, sont encore des curiosités, tant ils sont rares; de plus leur constitution soulève des problèmes théoriques du plus haut intérêt.

La découverte du premier hydrocarbure coloré remonte à 1847, époque à laquelle Zeise ⁽²⁾ montra que le carotène,

⁽¹⁾ CH. DUFRAISSE et L. ENDERLIN, *C. R. Ac. Sc.*, **194** (1932), p. 183.

⁽²⁾ ZEISE, *Ann. der Chem.*, **62** (1847), p. 380.

extrait de la carotte, avait la composition d'un hydrocarbure. Un peu plus tard, en 1863, Piesse ⁽¹⁾ signala la présence d'une substance bleue, l'azulène, dans l'essence de camomille. Si la nature hydrocarbonée de ce corps fut révélée à la suite des travaux de Sherndal ⁽²⁾, sa constitution est encore actuellement discutée ⁽³⁾.

Ce ne fut qu'en 1875 que de La Harpe et Van Dorp ⁽⁴⁾ obtinrent par synthèse, pour la première fois, un hydrocarbure ayant incontestablement une coloration propre : ils le préparaient en chauffant du fluorène avec de la litharge. La constitution de cet hydrocarbure rouge fut établie une vingtaine d'années plus tard par Graebe et Mantz ⁽⁵⁾ qui montrèrent, que le corps en question était le dibiphénylène éthylène.

Depuis cette époque, un certain nombre d'hydrocarbures colorés, trois cents environ, ont été décrits. La plupart d'entre eux, les quatre cinquièmes, sont jaunes ; les autres ne se comptent qu'en nombres rapidement décroissants quand on les classe par teintes dans l'ordre de profondeur croissante : les hydrocarbures bleus, connus à ce jour, n'atteignent pas la dizaine. L'obtention d'hydrocarbures à teinte profonde exige donc un arrangement moléculaire difficilement accessible, à en juger par le petit nombre de corps connus.

De nombreux travaux tant expérimentaux que théoriques, dus en particulier à Thiele, Kaufmann, Schlenk, Haller et Guyot, Grignard, Courtot, Staudinger, Brand, Scholl, Cook, Barnett, Dziewonski, Wanscheidt, Clar, Moureu, Dufraisse et leurs collaborateurs, montrent qu'il existe une assez

(1) PIESSE, *C. R. Ac. Sc.*, 57 (1863), p. 1016.

(2) SHERNDAL, *J. Am. Chem. Soc.*, 37 (1915), p. 167.

(3) KREMERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 45 (1923), p. 717 ; RUZICKA et RUDOLPH, *Helv. Chim. Acta*, 9 (1926), p. 118.

(4) DE LA HARPE et VAN DORP, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 8 (1875), p. 1048.

(5) GRAEBE et MANTZ, *Ann. der. Chem.*, 290 (1895), p. 238.

(6) WITT, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 9 (1876), p. 522.

grande diversité de constitution entre les hydrocarbures colorés, les uns de constitution simple, les autres de structure complexe. Ces substances peuvent être réparties, d'après leur constitution, en un certain nombre de groupes, dont les plus importants par le nombre et par l'intensité de la coloration, sont les suivants :

Hydrocarbures acycliques ou alicycliques, comprenant le petit groupe des caroténoïdes.

Hydrocarbures polyéniques acycliques avec noyaux benzéniques en bout de chaîne, contenant dans la chaîne latérale de 1 à 13 doubles liaisons en position conjuguée ou non, et dont la coloration va du jaune au rouge.

Fulvènes simples, dérivant de l' ω -méthylène-cyclopentadiène-2.5, donnant des hydrocarbures colorés surtout en rouge.

Quinodiméthanés qui, comme le groupe précédent, donnent des dérivés à teinte profonde.

Hydrocarbures polynucléaires, se subdivisant en deux catégories suivant qu'ils sont constitués par des cycles identiques ou différents. A la première catégorie appartiennent les corps formés par accollement de cycles benzéniques, comprenant la série des hydrocarbures depuis les dérivés de l'anthracène jusqu'à ceux formés de neuf noyaux, tous de coloration jaune à l'exception de rares dérivés rouges ou violets. La deuxième catégorie, constituée par des hydrocarbures présentant un accollement mixte : cyclopentènes et benzènes, se subdivise en deux groupes. L'un comprend les hydrocarbures purement cycliques du type diphènesuccinadiène, orangés ou rouges, et ceux du type acénaphthylène surtout jaunes. Dans l'autre groupe se rangent des hydrocarbures comportant, outre l'accolement mixte, une ou plusieurs liaisons éthyléniques acycliques ; c'est le cas des monobenzo et des dibenzofulvènes principalement jaunes, des bis-diphénylènes éthylènes et des dérivés naphthyléniques correspondants, des bis-diphénylènes polyènes, des rubènes,

généralement rouges ou à teinte plus profonde, des dérivés dialkyléniques de l'acénaphène qui sont orangés.

Viennent enfin les hydrocarbures constituant la classe des radicaux libres, le plus souvent à teinte profonde.

Quelques autres hydrocarbures colorés, mais dont la teinte ne dépasse pas le jaune, sont fournis par certains dérivés du cyclopentane, du cyclopentadiène, du cyclobutane, du cyclohexane, du cyclooctène, de l'indène, etc... Leur nombre est restreint et l'intensité de leur coloration est généralement faible.

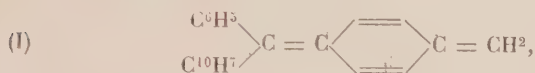
Tous les hydrocarbures colorés, à part le lycopène du groupe des caroténoïdes, présentent une ou plusieurs cyclisations à cycle polyéthylénique, qui apparaît comme le plus important facteur de la coloration. La non saturation des chaînes acycliques, doubles liaisons en position conjuguée, paraît être un adjuvant souvent indispensable de la couleur. Toutefois la présence de la liaison éthylénique acyclique n'est pas nécessaire si la molécule renferme suffisamment de cycles polyéthyléniques accolés les uns aux autres, l'accolement se faisant par deux atomes de carbone contigus.

La saturation par l'hydrogène de ces doubles liaisons, généralement même d'une seule, suffit à faire disparaître la coloration la plus profonde.

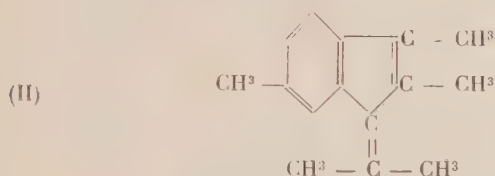
La substitution d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogène par des radicaux aromatiques, détermine dans le chromogène un changement de coloration. Le plus souvent ce changement consiste en un déplacement du spectre d'absorption vers le rouge, mais le déplacement inverse, bien que moins fréquent, peut se produire; il a été observé en particulier dans la série du quinodiméthane ainsi que dans celle du dibenzofulvène.

Par suite, le problème de l'approfondissement de la couleur, chez les hydrocarbures, est généralement très complexe, surtout quand il s'agit de corps bleus, comme celui dont il va être question dans le présent travail.

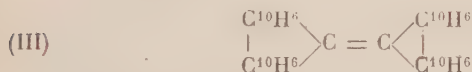
Les hydrocarbures bleus, caractérisés par la présence d'une bande d'absorption entre 6 000 Å et 6 500 Å, possèdent des constitutions assez dissemblables ; quelquefois relativement simples, comme celle de l' ω -(phényl, α -naphtyl)-quino-diméthane (I) ⁽¹⁾ :



ou celle de l'azulène ⁽²⁾ si on admet qu'il possède une structure benzofulvénique (II) :



parfois la constitution est un peu plus compliquée, c'est le cas du tétranaphtylène éthylène (III) ⁽³⁾ :



Le chlorène ⁽⁴⁾ (C²⁴H¹³)ⁿ, est de constitution inconnue ; il résulte du chauffage de l'acénaphène C¹⁰H⁶ $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$ avec de l'oxyde de plomb. Quant aux autres, ils sont considérés comme étant des radicaux libres. Ce sont : le p.p'.biphénylène-bis-(di-p.biphénylméthyle) (IV) ⁽⁵⁾ :

⁽¹⁾ W. SCHLENK et E. MEYER, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 52 (1919), p. 8.

⁽²⁾ KREMERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 45 (1923), p. 717.

⁽³⁾ O. MAGIDSON, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 58 (1925), p. 433.

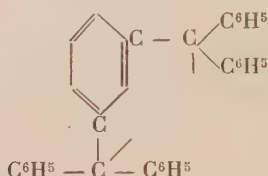
⁽⁴⁾ H. DZIEWONSKI et S. SUKNAROWSKI, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 51 (1918), p. 457.

⁽⁵⁾ W. SCHLENK et M. BRAUNS, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 48 (1915), p. 716.

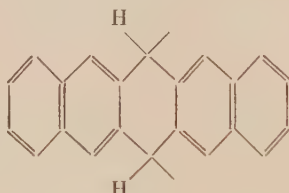
(IV)

le tétraphényle-m. xylène (V) ⁽¹⁾ :

(V)

et le dibenzo-2.3.6.7 anthracène-diyle-9. 10 (VI) ⁽²⁾ :

(VI)



Ayant eu la chance d'obtenir un hydrocarbure bleu, j'ai fait une étude approfondie de ce corps et des hydrocarbures apparentés, avec l'espoir d'apporter une contribution utile à nos connaissances sur la couleur chez les corps organiques.

Comme on vient de le voir, le travail comportait au départ l'hydrogénation du déhydrorubrène : elle a été effectuée suivant une méthode décrite autrefois par Berthelot, perfectionnée par la suite par W. Schlenk. Cette méthode consiste en principe à fixer le métal alcalin sur la liaison éthylnique des hydrocarbures, et à détruire par l'eau le dérivé organosodé qui s'est formé : un atome d'hydrogène remplace un atome de métal qui s'élimine sous forme de soude.

D'après les travaux déjà parus sur la question, l'action des

⁽¹⁾ W. SCHLENK et M. BRAUNS; *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, **48** (1915), p. 661.

⁽²⁾ E. CLAR et FR. JOHN, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **63**, 1930, p. 2967.

métaux alcalins varie suivant la structure moléculaire des hydrocarbures non saturés, et parfois même se révèle extrêmement complexe. C'est ainsi, qu'en dehors de l'hydrogénation simple normale, conduisant à des dérivés analogues à ceux fournis par les méthodes habituelles d'hydrogénation, on a enregistré des phénomènes de polymérisation, d'isomérisation, de scission et même de déshydrogénation.

De toutes manières, la réaction, appliquée au déhydrorubène, n'est pas simple; en fait, j'ai réussi à en extraire cinq hydrocarbures, dont le bleu.

L'étude de leurs propriétés, en particulier leur déshydrogénation par la litharge à chaud, m'a permis de les séparer en deux groupes.

Le premier comprend deux hydrocarbures incolores et non fluorescents, correspondant tous les deux à l'addition d'une molécule d'hydrogène⁽¹⁾. Ce sont donc deux nouveaux isomères du tétraphénylrubène, un autre isomère déjà connu étant le pseudo-rubène⁽²⁾. Par déshydrogénation, ces substances redonnent l'hydrocarbure initial, le déhydrorubène.

Le deuxième groupe est formé par les trois autres hydrocarbures⁽³⁾, le bleu, et deux incolores dont les solutions présentent une fluorescence violette. Ils résultent, sans doute, d'une modification de squelette de la molécule initiale. Par traitement à la litharge, ils ne donnent pas de déhydrorubène primitif, mais les deux incolores fournissent le corps bleu.

L'hydrocarbure bleu est caractérisé par des cristaux extrêmement foncés, presque noirs, fondant à 465°, peu solubles, et donnant des solutions fortement colorées en bleu ou bleu-vert suivant les solvants. Soumis à l'action de l'hydrogène naissant, il fixe une molécule d'hydrogène, se transforme en

(1) M. BADOCHÉ, *C. R. Ac. Sc.*, **194** (1932), p. 891.

(2) CH. MOUREU, CH. DUFRAISSE et G. BERCHET, *C. R. Ac. Sc.*, **185** (1927), p. 1085.

(3) M. BADOCHÉ, *C. R. Ac. Sc.*, **194** (1932), p. 1086.

un hydrocarbure incolore identique à l'un de ceux du groupe précédent. A l'analyse, ces deux hydrocarbures se révèlent moins hydrogénés que le déhydrorubène.

Une étude spectrophotométrique s'imposait, quand ce n'eût été qu'en vue de fixer les constantes de coloration du nouveau corps, précaution trop rarement prise, hélas !, dans la description des hydrocarbures colorés. Elle a été effectuée non seulement dans le spectre visible, mais encore dans l'ultra-violet, ce qui a permis de faire des rapprochements, du point de vue chromophorique, avec les hydrocarbures incolores.

La comparaison des spectres ultra-violets a fait apparaître des relations de constitutions, qui, jointes aux données chimiques, ont servi de base aux hypothèses que je formule en conclusion, sur les structures des corps étudiés.

En résumé, l'étude de l'action du sodium sur le déhydrorubène m'a permis non seulement d'obtenir un nouveau représentant de la classe peu nombreuse des hydrocarbures bleus, mais aussi de compléter la gamme variée des hydrocarbures colorés apparentés au tétraphénylrubène : jaune clair, jaune brun ⁽¹⁾, orangé ⁽²⁾, rouge ⁽³⁾, violet ⁽⁴⁾, et enfin bleu.

Le présent travail comprendra quatre chapitres :

Le *chapitre premier* sera consacré à l'étude bibliographique de l'addition des métaux alcalins sur les hydrocarbures non saturés : cas de la double liaison.

Dans le *deuxième chapitre* je décrirai les hydrocarbures provenant de l'action du sodium sur le déhydrorubène.

(1) CH. MOUREU, CH. DUFRAISSE et P. LÖTTE, *Bull. Soc. Chim.* [4], **47** (1930), p. 221.

(2) CH. DUFRAISSE et M. BADOCHÉ, *C. R. Ac. Sc.*, **193** (1931), p. 242.

(3) CH. MOUREU, CH. DUFRAISSE et P. M. DEAN, *C. R. Ac. Sc.*, **182** (1926), p. 1440; CH. MOUREU, CH. DUFRAISSE et A. WILLEMART, *C. R. Ac. Sc.*, **187** (1928), p. 266; A. WILLEMART, *Ann. de Chim.* [10], **12** (1929), p. 391.

(4) CH. DUFRAISSE et M. BADOCHÉ, *C. R. Ac. Sc.*, **193** (1931), p. 529.

Le *troisième chapitre* sera réservé à l'étude spectrophotométrique du déhydrorubrène, des nouveaux hydrocarbures obtenus et de leurs isomères connus.

Le *quatrième chapitre* contiendra l'étude du mécanisme de la formation et de la constitution des hydrocarbures préparés à partir du déhydrorubrène.

Au moment où se termine ce travail, ma pensée remonte au deuil qui en a cruellement marqué le cours. La mémoire de Charles Moureu restera chère à tous ses élèves : personnellement, je garderai un souvenir ému des bontés qu'il eût à mon égard, et les années passées près de lui seront l'un de mes titres de fierté.

C'est à M. le professeur Dufraisse que je suis surtout redevable de ma formation scientifique : je prie mon Maître d'agréer le témoignage respectueux de mon affection et de ma reconnaissance. Je lui sais particulièrement gré des conseils précieux et du dévouement inlassable qu'il m'a prodigués au cours de ces travaux.

Je tiens également à remercier très sincèrement M. le professeur Delépine, Membre de l'Institut, des facilités qu'il a bien voulu m'accorder dans la poursuite de mes recherches et du bienveillant intérêt qu'il m'a témoigné.

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE L'ADDITION DES MÉTAUX ALCALINS SUR LES HYDROCARBURES NON SATURÉS : CAS DE LA DOUBLE LIAISON.

Il me paraît indispensable pour la clarté de mes travaux de rappeler, tout d'abord, les recherches antérieures qui ont été effectuées sur l'action des métaux alcalins vis-à-vis des hydrocarbures éthyléniques. Cette étude sera toutefois limitée aux réactions présentant des analogies avec l'action du sodium sur le diphenyl-9.11-diphenylène-9.12.10.11-dihydro-9.11-naphtacène.

Aperçu historique. — La fixation directe d'un métal alcalin sur les hydrocarbures non saturés fut constatée dès 1867 par Berthelot ⁽¹⁾. Il faisait réagir, à l'air libre et à la température de fusion, du potassium métallique avec du naphthalène, de l'anthracène, du rétène, du cymène, etc... Il observa alors les deux phénomènes suivants :

1^o Aucun dégagement gazeux ne se produit au cours de la réaction, et l'hydrocarbure forme avec le potassium un dérivé de couleur noirâtre.

2^o Après traitement par l'eau du produit de la réaction, il y a formation d'un nouvel hydrocarbure différent du produit initial par une molécule d'hydrogène en plus.

L'auteur conclut que le métal a dû se fixer sur l'hydrocarbure en fournissant un dérivé potassé, de formule $C^{10}H^8K^2$

(1) BERTHELOT, *Ann. de chim. et de phys.* [4], 12 (1867), p. 155.

dans le cas du naphthalène ; ce dérivé se décompose ensuite sous l'action de l'eau suivant l'équation :



De plus, dans le cas du naphthalène, au cours d'un chauffage sans ménagement, il se forme un hydrocarbure coloré, rouge brunâtre, de constitution inconnue.

Cette nouvelle méthode d'hydrogénation ne parut pas, par la suite, susceptible d'être généralisée. L'opération est en effet délicate, l'emploi du potassium métallique, d'une part, l'attaque par l'eau du dérivé potassé mélangé à un excès de métal d'autre part, nécessitent toujours de nombreuses précautions. Comme, en outre, un tel procédé ne semblait posséder aucun avantage sur les autres modes d'hydrogénation plus faciles, il resta dans l'ombre jusqu'en 1914.

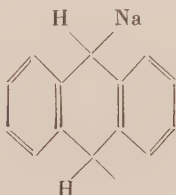
A cette époque W. Schlenk et ses collaborateurs ⁽¹⁾ commencèrent l'étude systématique de l'addition des métaux alcalins sur la double liaison des hydrocarbures non saturés. Ils modifièrent d'abord, très heureusement, la méthode de Berthelot : l'hydrocarbure fut mis à réagir en solution dans l'éther anhydre, en présence du métal pulvérisé ; de plus la réaction fut effectuée à l'abri de l'air, en tube scellé et dans une atmosphère d'azote.

L'étude de la réaction, dans le cas de l'anthracène et du sodium par exemple, montre qu'il se forme presque immédiatement une coloration bleu foncé, laquelle tourne au violet foncé quand on prolonge l'expérience. Un tel changement dans la coloration de la solution laisse présumer corrélativement un changement dans le cours de la réaction ; c'est ce que l'on a cherché à vérifier.

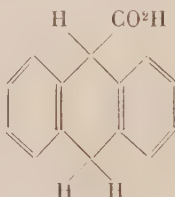
La teinte bleue, la première qui apparaît, montre au spectroscope trois bandes d'absorption situées à : 5 950-5 850 Å,

⁽¹⁾ W. SCHLENK, J. APPENRODT, A. MICHAEL et A. THAL, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 47, (1914), p. 473.

5698-5490 Å et 5118-4855 Å; elle correspond vraisemblablement à l'addition d'un seul atome de sodium donnant lieu à la formation d'un dérivé monosodé.



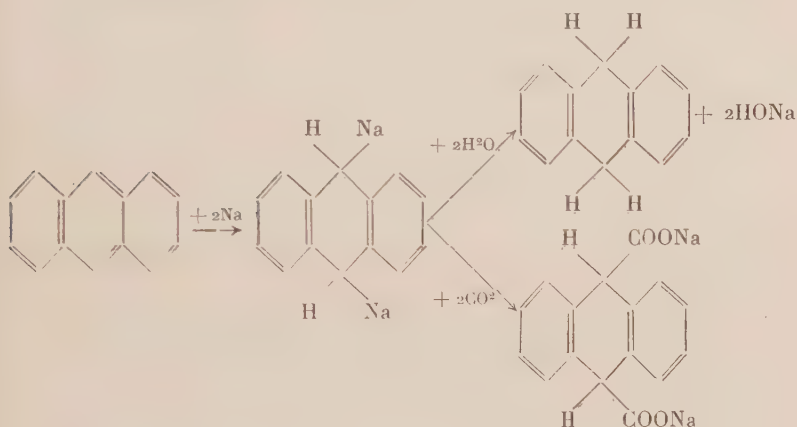
Ce composé, possédant un atome de carbone à trois valences, n'a pu être isolé. Cependant si on traite le produit de la réaction, dès que la coloration bleue a disparu, par le gaz carbonique d'abord, par l'eau et l'acide sulfurique dilué ensuite, on isole un monoacide, qui par sa constitution semble confirmer l'hypothèse de la formation intermédiaire de ce dérivé monosodé. La formation de cet acide, identifié avec l'acide dihydro-9.10 carboxy-9 anthracène, serait facile à expliquer, s'il n'y avait, sur l'atome de carbone 10, un



deuxième atome d'hydrogène, de provenance inconnue. On reviendra sur ce cas spécial au cours de l'étude des hydrocarbures éthyléniques aromatiques.

Si au lieu d'arrêter l'action du sodium à ce premier stade, on la laisse se poursuivre pendant plusieurs jours, voire même pendant plusieurs semaines, la solution change de coloration et passe au violet foncé, en même temps qu'il se précipite une boue de même teinte. Cette solution ne pré-

sente plus qu'une seule bande d'absorption entre 6260-5840 Å°. Le dérivé sodé, dans ce cas, correspond à l'addition de deux atomes de sodium sur une molécule d'hydrocarbure, ainsi qu'il ressort de l'analyse, de l'action de l'eau ou de celle du gaz carbonique. Le schéma de la réaction est alors le suivant :



Alors que Berthelot n'avait observé la formation que d'une seule coloration, correspondant au dérivé final de la réaction, ce qui est d'ailleurs parfaitement admissible par suite de la technique employée, Schlenk en perfectionnant le mode opératoire a pu saisir la formation d'un dérivé intermédiaire. Ceci nous montre que deux phases, au moins, peuvent se succéder, la deuxième étant en particulier liée à la durée de l'expérience.

MODALITÉS D'ACTION DU MÉTAL ALCALIN SUR LES HYDROCARBURES ÉTHYLÉNIQUES

De nombreux travaux ont été effectués par W. Schlenk, E. Bergmann et leurs collaborateurs ⁽¹⁾ concernant l'addition

(1) W. SCHLENK et E. BERGMANN, *Ann. der Chem.*, **463** (1928), p. 1.

des métaux alcalins sur la double liaison entre atomes de carbone. Il en résulte, en premier lieu, que des deux substances mises en présence, métal et hydrocarbure, c'est le métal qui paraît jouer le rôle le moins important dans l'orientation de la réaction.

Le sodium toutefois réagit plus lentement que le lithium, lequel favorise la formation d'isomères stéréochimiques. Quant au potassium il ne semble pas présenter beaucoup d'avantages sur les précédents, et il est d'un emploi plus délicat, attendu qu'une suspension de potassium pulvérisé dans l'éther, versée à l'air, s'enflamme spontanément. Pour obvier à cet inconvénient, Ziegler ⁽¹⁾ emploie l'alliage potassium-sodium, dans les proportions de 5 de potassium pour 1 de sodium.

Le cours de la réaction est par contre fortement influencé par la nature de l'hydrocarbure qui est opposé au métal alcalin. Parfois un changement, faible en apparence, dans la constitution ou dans la disposition des groupements substituants, provoque une orientation profondément différente de l'action du métal. C'est ainsi, par exemple, que le stilbène ne réagit pas de la même façon que l'*as.* diphenyléthylène ; que le triphenyléthylène réagit autrement que le diphenylène-phényléthylène ; et que l'addition alcaline chez les hydrocarbures à liaison éthylénique acyclique présente des particularités qui ne s'observent pas chez les hydrocarbures cycliques non saturés.

Actuellement un grand nombre d'hydrocarbures éthyléniques, de constitutions variées, ont été soumis à l'action du métal alcalin. Ils peuvent être répartis en deux catégories, suivant la nature des hydrocarbures mis en œuvre : 1^o hydrocarbures qui possèdent une double liaison en chaîne ouverte ; 2^o hydrocarbures dont les doubles liaisons forment une chaîne fermée.

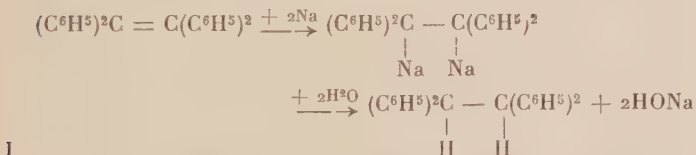
(¹) K. ZIEGLER, H. COLONIUS et O. SCHÄFER, *Ann. der Chem.*, 473 (1929), p. 36.

1⁰ Actions sur les liaisons éthyléniques acycliques.

L'addition directe du métal alcalin sur les atomes de carbone de la liaison éthylénique acyclique, a fait l'objet de nombreuses recherches, en particulier celles de W. Schlenk, d'une part, et celles de K. Ziegler d'autre part. Ces auteurs, ont constaté que les modalités d'addition du métal sur la double liaison dépendaient, tout à la fois, de la nature des groupements liés aux atomes de carbone non saturés et de la répartition des groupements substituants sur ces atomes de carbone. De plus, sauf quelques rares exceptions, un groupement aromatique au moins est nécessaire pour provoquer l'addition du métal.

Suivant W. Schlenk et E. Bergmann ⁽¹⁾ la réaction peut se faire de trois façons, que nous allons examiner. Cependant K. Ziegler ⁽²⁾ n'a pas toujours partagé ces conceptions et y a apporté quelques modifications.

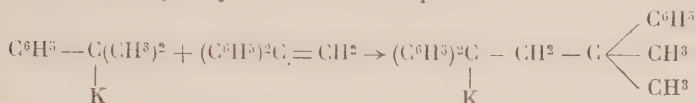
1^o Deux atomes de métal se fixent sur une molécule d'hydrocarbure, pour donner, après hydrolyse, la molécule initiale dihydrogénée, qui possède par conséquent le même nombre d'atomes de carbone. On dit alors que l'addition est « normale » ; c'est le cas, par exemple, du tétraphényléthylène. Il réagit avec le sodium suivant le schéma I ; les deux atomes de métal se fixent chacun sur un atome de carbone de la liaison éthylénique.



(¹) W. SCHLENK et E. BERGMANN *Ann. der Chem.*, **463** (1928), p. 1, 479 (1930), p. 78

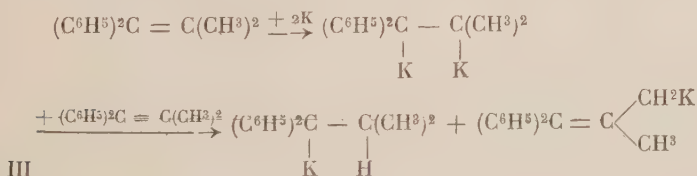
(²) K. ZIEGLER, H. COLONIUS et O. SCHÄFER. *Ann. der Chem.*, 473 (1929), p. 36.

Cette conception est basée sur la réaction d'addition analogue qui se poursuit entre le phénylisopropyl-potassium et l'*as.* diphényléthylène, suivant l'équation :



Parmi les hydrocarbures qui présentent cette addition dimérisante, on peut citer l'*as.* di-*p.* biphényléthylène, le diphénylène phényléthylène, le diphénylène styryléthylène, l' ω,ω -diméthylfulvène, l'*as.*-bis-(diméthylvinyl)-éthylène, etc., etc. Ces substances sont caractérisées par le fait qu'en général un des deux atomes de carbone éthylénique est lié à des groupements aliphatiques ou à des atomes d'hydrogène.

3° Deux atomes de métal alcalin se fixent sur deux molécules d'hydrocarbure, sans cependant donner lieu au phénomène de dimérisation observé dans le cas précédent. Cette addition dite « *anormale* », et que l'on pourrait désigner comme « *dismutante* » (*disproportionierende Addition*), est caractérisée par la formation de deux dérivés possédant chacun le même nombre d'atomes de carbone ; l'un de ces dérivés est saturé, l'autre ne l'est pas. Ce cas, plus rare que les précédents, peut s'interpréter, au moins dans le premier stade, par la première phase des schémas II ou II'; et dans le deuxième stade il s'effectue de toute façon avec migration d'un atome d'hydrogène d'une molécule sur une autre, de façon à obtenir le dérivé saturé et le dérivé non saturé. Une telle réaction se produit avec le diphényldiméthyléthylène, avec le diphénylbenzyléthylène. Elle peut être interprétée de la façon suivante :



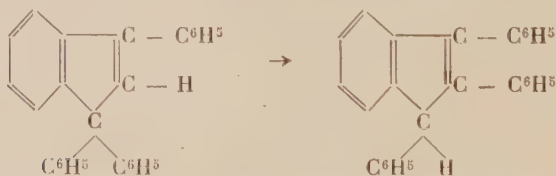
Le traitement par l'eau fournit évidemment l'hydrocarbure initial et l'hydrocarbure saturé correspondant ; alors que le traitement par le gaz carbonique fournit les deux acides suivants : l'acide saturé α,α -diphénylisovalérianique $(C^6H^5)_2C(CO^2H) - CH(CH^3)_2$ et l'acide non saturé γ,γ -diphényl- β -méthylvinylacétique $(C^6H^5)_2C = C(CH^3).CH^2 - CO^2H$.

Les trois cas que l'on vient d'envisager sont seulement les représentants les plus simples d'une réaction souvent plus compliquée.

Le sodium et les métaux alcalins en général, possèdent non seulement la propriété caractéristique de se fixer sur la double liaison, mais jouissent encore de propriétés catalytiques non moins importantes. Ces propriétés sont capables de déterminer des modifications profondes dans la structure de la molécule initiale, provoquées par des phénomènes extrêmement variés.

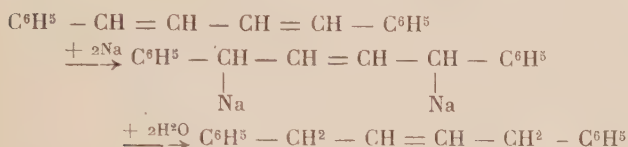
Nous avons déjà indiqué qu'un phénomène simple de polymérisation : la dimérisation, se rencontre fréquemment ; mais d'autres plus compliqués se produisent également dont le mécanisme est encore imparfaitement connu. Telle est la polymérisation du styrène en métastyrène, telle est aussi la polymérisation de certains hydrocarbures aliphatiques conduisant au caoutchouc synthétique.

L'isomérisation avec toutes les modifications structurales qu'elle comporte est souvent observée. Le sodium, par exemple, transforme le triphényl-1.1.3 indène en triphényl-1.2.3 indène ⁽¹⁾ sans addition préalable apparente du métal.

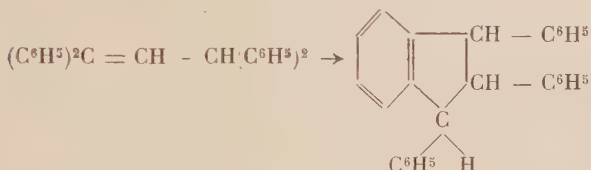


⁽¹⁾ K. ZIEGLER et F. CRÖSSMANN, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, **62** (1929), p. 1768.

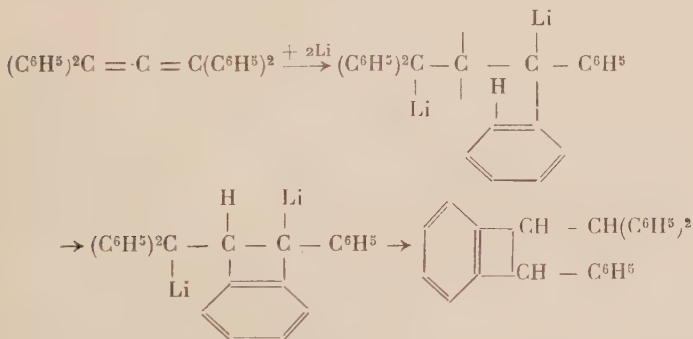
Une addition 1-4, qui entraîne le déplacement d'une double liaison, consécutive à une hydrogénation, a été observée avec le diphenyl-1.4 butadiène-1.3, réagissant sur le sodium, qui est transformé en diphenyl-1.4 butène-2.



La cyclisation, qui n'est parfois qu'une forme de l'isomérisation, fut constatée dans l'action du lithium sur le tétraphényl-1.1.3.3 propylène, lequel est transformé en triphényl-1.2.3 hydrindène (1).



De même, l'hydrolyse du dérivé lithié du tétraphényllallène fournit le benzhydryl-1-phényl-2-benzo-3.4-cyclobutane (2).



(1) W. SCHLENK et E. BERGMANN, *Ann. der Chem.*, **463** (1928), p. 51.

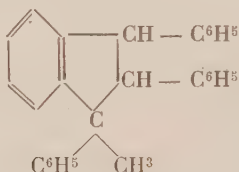
(2) W. SCHLENK et E. BERGMANN, *Ann. der Chem.*, **463** (1928), p. 246.

Enfin des phénomènes de scission et même de déshydrogénation de la molécule initiale ont été mentionnés. L'action du lithium sur le tétraphényl-2.2.4.4-butène-3 ⁽¹⁾,



est particulièrement utile à signaler de notre point de vue, puisqu'elle fournit à elle seule, après hydrolyse, cinq hydrocarbures, qui sont :

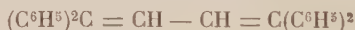
le triphényl-1.2.3-méthyl-1- hydrindène,



le tétraphényl-1.1.4.4-butène-2,



le tétraphényl-1.1.4.4-butadiène-1.3,



l'*as.* diphenyléthylène, $(\text{C}^6\text{H}_5)^2\text{C} = \text{CH}^2$,
et l'*as.* diphenyléthane, $(\text{C}^6\text{H}_5)^2\text{CH} - \text{CH}^3$.

Ce dernier exemple montre toute la complexité que l'on peut rencontrer au cours d'une semblable réaction. En effet, si, grâce aux exemples précédents, on peut s'attendre à obtenir, le plus souvent des hydrocarbures plus hydrogénés, assez rarement des hydrocarbures de même composition centésimale que celui ayant servi de point de départ, on n'espérerait guère arriver à des hydrocarbures moins hydrogénés. Cependant une déshydrogénation a dû s'effectuer

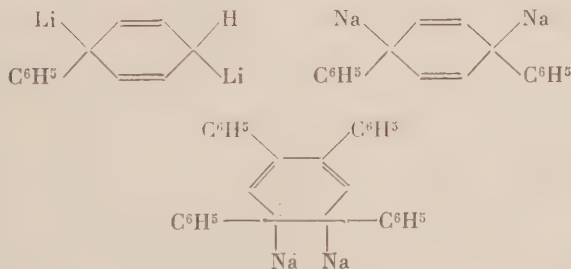
(1) E. BERGMANN et H. WEISS, *Ann. der Chem.*, **480** (1930), p. 59.

pour donner lieu à la formation du tétraphényl-1.1.4.4-buta-diène-1.3. Un autre exemple de déshydrogénation sera fourni par l'étude que j'ai entreprise, décrite au deuxième chapitre.

2^o Action sur les liaisons éthyléniques aromatiques.

L'action des métaux alcalins sur les liaisons éthyléniques aromatiques montre, dans les quelques cas étudiés, moins de variété que chez les hydrocarbures à liaisons éthyléniques acycliques. Jusqu'à présent on a surtout enregistré une addition normale, correspondant à la fixation de deux atomes de métal sur une molécule d'hydrocarbure, et assez rarement l'action dimérisante.

Des exemples précédents, il ressort nettement que le noyau benzénique, en temps que groupement substituant dans une molécule, ne possède pas d'aptitudes particulières à l'addition des métaux alcalins. Néanmoins, si la molécule n'a pas d'autres points sensibles à l'attaque par le métal, celui-ci se fixe sur le noyau benzénique. C'est ainsi que le biphenyle, le p-diphénylbenzène, le tétraphénylbenzène fixent respectivement sur le noyau benzénique deux atomes de métal :

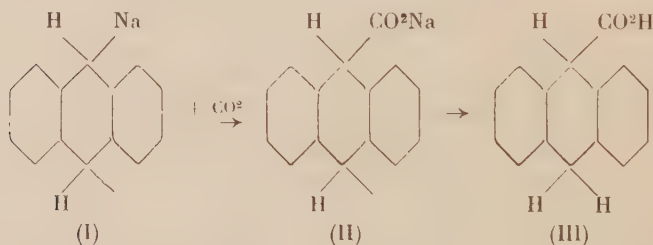


L'addition en 1.4, dans le cas du diphenyle par exemple, est démontrée par la transformation du dérivé sodé, à l'aide du gaz carbonique, en diacide 1.4, lequel ne fournit

pas d'anhydride, tandis que les dérivés 1.2 en fournissent facilement.

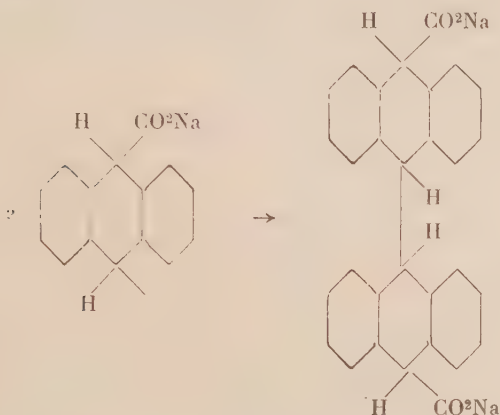
D'autre part, l'addition sur un seul noyau est prouvée par une nouvelle hydrogénation plus poussée de l'hydrocarbure dihydrogéné; le nouvel hydrocarbure obtenu s'est révélé comme étant le cyclohexylbenzène. Le noyau benzénique a donc la propriété de fixer, en général, le métal en 1.4. Cette même disposition se retrouve chez le naphthalène qui fournit les dérivés disodés 1.4.

L'anthracène déjà mentionné au début, réagit avec les métaux alcalins, le sodium en particulier, pour fournir généralement l'anthracène dialcalin-9.10. Cependant, dans certaines conditions expérimentales, un dérivé monoalcalin peut prendre naissance, puisque on obtient un monoacide après traitement par le gaz carbonique. Ce dérivé monoalcalin possède vraisemblablement la constitution d'un radical libre (I), qui fournit après traitement par CO_2 , un nouveau radical libre (II) et finalement l'acide dihydro-9.10-carboxy-9-anthracène (III). Par quel mécanisme cette dernière substance trouve-t-elle l'atome d'hydrogène nécessaire pour saturer la valence, restée libre, de l'atome de carbone 10 ? Les auteurs n'en donnent pas l'explication ⁽¹⁾.



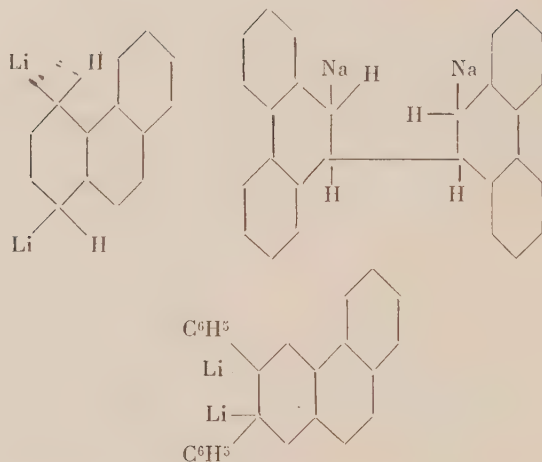
⁽¹⁾ WIELAND, POPPER et SEEFRIED, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 55, 1922, p. 1816, signalent une anomalie semblable, au sujet de la décomposition du triphénylméthylazobenzène, qui fournit à côté du triphénylméthyle et de l'azote, non pas du phényle libre ou du diphenyle, mais du benzène.

L'existence de l'anthracène monosodé sous forme d'un radical libre est encore confirmée par l'obtention du sel de sodium de l'acide tétrahydro-9.10.9'.10'-dicarboxy-9.9'-bianthryle-10.10', lequel doit prendre naissance suivant le schéma ci-dessous :



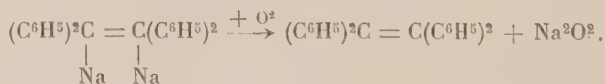
Les anthracènes substitués mono- ou diphenylés en position méso fixent respectivement deux atomes de sodium sur les carbones 9 et 10. Il en est de même du bianthryle où l'addition se fait également en 9.10.9'.10'; dans ce dernier cas, chaque groupement anthracénique réagit pour son propre compte et fixe, tout comme s'il était indépendant, deux atomes de métal, d'où il résulte que la molécule de bianthryle fixe au total quatre atomes de métal.

Le cas du phénanthrène est moins simple, l'addition alcaline dépend de la nature du métal alcalin; elle est normale avec le lithium, et dimérisante avec le sodium. De plus le métal se fixe ou ne se fixe pas dans la même position suivant que la substance possède ou ne possède pas des groupements substituants phényles; ce sont ces diverses réactions qui se trouvent résumées par les formules ci-dessous :



Par l'ensemble des quelques exemples qui viennent d'être rappelés, on peut se rendre compte de la diversité des résultats fournis par la réaction entre le métal alcalin et les hydrocarbures non saturés. Cette réaction constitue une méthode de synthèse importante, non seulement pour l'obtention d'hydrocarbures, mais aussi pour la préparation de différentes substances ternaires ou quaternaires. Il suffit de remplacer l'action finale de l'eau sur l'hydrocarbure alcalin, par celle de réactifs appropriés, tels que : gaz carbonique, sénévol, isocyanates.

Parmi les réactifs agissant sur l'organosodé, l'action de l'oxygène libre m'intéresse plus spécialement que les autres, en ce qui concerne les recherches effectuées sur le déhydro-rubène. L'oxygène libre réagit sur le produit d'addition alcaline pour s'emparer généralement du sodium avec régénération de l'hydrocarbure initial, d'après le schéma ci-dessous :



Dans les expériences qui seront décrites au chapitre suivant, aucune précaution spéciale n'a été prise, à l'ouverture du flacon à réaction, pour éliminer l'oxygène atmosphérique. Par suite cet élément réagira, à faible dose il est vrai, sur l'organosodé au moment de l'hydrolyse que l'on effectuera rapidement et en présence de vapeurs d'éther.

CHAPITRE II

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'ACTION DU SODIUM SUR LE DIPHÉNYL-9.11 *bis* (O. PHÉNYLÈNE)-9.12.10.11 DIHYDRO-9.11 NAPHTACÈNE (DÉHYDRORUBRÈNE).

Matière première. — Le déhydrorubrène $C^{42}H^{26}$ constitue la matière première qui a été utilisée dans les présentes recherches ⁽¹⁾. Il peut être obtenu ainsi que je l'ai déjà mentionné, par l'un des procédés suivants :

1° Les premières préparations du tétraphényl 1.1'.3.3' rubène ⁽²⁾ fournissaient à côté de cet hydrocarbure, des quantités parfois fort importantes du dérivé $C^{42}H^{26}$. Les améliorations successives apportées à la préparation de ce rubène visèrent principalement à empêcher la production du déhydrorubrène. C'est ce sous-produit, accumulé au cours de la purification du tétraphénylrubène, qui a servi de matière première.

2° Nous avons signalé Ch. Dufraisse et moi-même que cet hydrocarbure $C^{42}H^{26}$ pouvait être obtenu régulièrement par déshydratation chimique du dihydroxy-1.1' dihydro-1.1' tétraphényl-1.1'.3.3' rubène ⁽³⁾.

3° Enfin il peut être préparé en déshydrogénant le tétraphényl-1.1'.3.3' rubène par oxydation ⁽⁴⁾.

(1) Le déhydrorubrène m'a été fourni par M. le professeur Dufraisse à qui je dois à ce nouveau titre toute ma respectueuse gratitude

(2) CH. MOUREU, CH. DUFRAISSE et P. M. DEAN. *C. R. Ac. Sc.*, **182** (1926), p. 1440.

(3) CH. DUFRAISSE et M. BADOCHÉ. *C. R. Ac. Sc.*, **193** (1931), p. 63.

(4) CH. DUFRAISSE et L. ENDERLIN. *C. R. Ac. Sc.*, **194** (1932), p. 183.

ACTION DU SODIUM MÉTALLIQUE SUR LE DÉHYDRORUBRÈNE

Mode opératoire. — Les premières expériences furent effectuées dans un long et gros tube de verre, scellé à la pression atmosphérique. Ce dispositif encombrant et d'un emploi peu commode fut remplacé par un flacon de 250 cm³ bouché à l'émeri et très bien rodé. Dans le but de faciliter, en temps voulu, l'ouverture du flacon, le bouchon fut légèrement vaseliné et, par mesure de précaution, recouvert d'une pellicule de paraffine. Ce dernier dispositif est d'un emploi facile et d'une étanchéité aussi parfaite que le tube scellé ; nous avons pu conserver ainsi les réactifs en présence pendant plus de trois mois, sans observer la moindre fuite.

On introduit dans un de ces récipients 8 g. de sodium pulvérisé, 150 à 200 cm³ d'éther anhydre et 2g. de déhydro-rubrène finement pulvérisé. La réaction est d'abord amorcée en écrasant les grains de sodium à l'aide d'un agitateur à bords tranchants, on ferme le récipient aussitôt après.

La majeure partie de la substance est insoluble ; néanmoins la faible portion passée en solution suffit à lui communiquer la belle fluorescence violette caractéristique du déhydro-rubrène. La réaction débute par l'apparition d'une coloration violet foncé, se formant d'abord autour des grains de sodium, mais qui gagne peu à peu toute la solution. La coloration de la solution se produit en moins d'une heure quand la réaction est convenablement amorcée à l'aide de l'artifice déjà indiqué ; par contre elle n'apparaît qu'après plusieurs jours lorsque cette précaution a été négligée. C'est ce qui fut observé dans les premières expériences résumées p. 50 et 51. Ce retard paraît être dû à une oxydation superficielle des grains de sodium qui préserverait le métal de l'attaque par l'hydrocarbure.

Le récipient est ensuite agité pendant plusieurs jours jus-

qu'à obtention d'une coloration et d'un précipité violacé noir. A ce moment, le corps primitif paraît avoir complètement disparu, autant qu'on puisse en juger malgré l'opacité à peu près complète de la solution.

La durée de contact a varié suivant les essais entre les limites suivantes : 6 jours dont 32 heures d'agitation, et 96 jours sans agitation. Le tableau des pages 50 et 51 résume ces différents essais.

Hydrolyse par l'éther aqueux. — L'hydrolyse du dérivé sodé organique, s'effectue à l'aide d'une solution d'eau dans l'éther. Il est indispensable, pour éviter tout danger, de modérer, par l'emploi d'un diluant inerte, l'action directe de l'eau pure sur l'organosodé qui se trouve toujours en présence d'un fort excès de sodium ; il faut d'autre part que la quantité d'eau soit suffisante pour obtenir l'hydrolyse totale. Ces conditions se trouvent réalisées par l'utilisation de l'éther aqueux. Une solution d'éther saturée d'eau à la température ordinaire, 20° par exemple, renferme 1,45 g. d'eau pour 100 g. de solution ⁽¹⁾. Or la quantité théorique d'eau, nécessaire pour hydrolyser l'organosodé correspondant à 2 g. de déhydrorubrène, en supposant la formation d'un dérivé disodé, est de 0,135 g. soit environ 12 cm³ de la solution éthéro-aqueuse. Par conséquent il suffira de verser dans le flacon à réaction un volume d'éther aqueux 4 à 5 fois supérieur à la quantité calculée pour déterminer, sans aucun danger, l'hydrolyse totale du produit de la réaction.

Cette opération s'effectue de la manière suivante :

Immédiatement après l'ouverture du flacon on introduit en une seule fois 60 cm³ d'éther aqueux. La solution se décolore, mais conserve néanmoins une très légère teinte verte et une

⁽¹⁾ *Tables des Constantes physiques*, 1925-1926, vol. VII, 2^e partie, p. 1139 ; A. KABLUKOV et V. T. MALISCHEVA, *J. Am. Chem. Soc.*, 47 1925, p. 1557.

fluorescence violette. Il se précipite en même temps une substance floconneuse, noirâtre à la surface, rouge sang dans la partie inférieure du récipient. Cette coloration rouge est très fugace. Si on agite la solution elle devient instantanément noirâtre, si au contraire on laisse la diffusion de l'éther aqueux s'opérer d'elle-même, la transformation s'effectue petit à petit et peut se prolonger pendant plusieurs minutes. De toute manière à la fin de l'hydrolyse la coloration rouge a totalement disparu et il ne subsiste plus qu'un précipité noirâtre.

Il semble bien que la coloration rouge observée indique la formation d'un dérivé intermédiaire, ayant subi partiellement l'hydrolyse, mais qui serait instable en présence d'un excès d'eau. Ou encore, cette coloration pourrait être due à la formation en très petite quantité, d'une nouvelle substance colorée en rouge qui se trouverait presque immédiatement enrobée dans le précipité noirâtre. Mais je n'ai pas réussi à isoler de substance présentant une telle coloration.

Séparation des hydrocarbures. — L'hydrolyse du dérivé organosodé est considérée comme étant terminée, lorsque commence l'attaque du sodium métallique. On décante la solution éthérée à peine bleutée qui entraîne le précipité noirâtre, on rince le métal alcalin inattaqué à l'éther anhydre et on filtre pour séparer le précipité de la solution. Précipité et solution sont ensuite lavés séparément à l'eau, à l'eau acidulée par SO^4H^2 , à l'eau pure.

La solution éthérée, qui ne contient que des traces de carbure coloré, est amenée à sec par distillation de l'éther, et le résidu séché dans le vide.

Le précipité est réuni à celui retenu par le sodium, après extinction de celui-ci dans l'alcool, puis desséché dans le vide.

Ces deux fractions sont traitées séparément; l'une contient

des substances passées en solution dans l'éther, l'autre renferme des substances pratiquement insolubles dans ce solvant. Cette séparation des hydrocarbures par leur différence de solubilité, est l'ordre dans lequel il m'a paru le plus rationnel de les présenter et de les décrire.

Une préparation microscopique de la fraction insoluble, par cristallisation dans un mélange de sulfure de carbone et de ligroïne, permet de déceler trois sortes de cristaux. Certains, d'aspect massif, sont identiques à ceux du déhydrorubrène, lequel provient soit d'une réaction incomplète, soit de l'action de l'oxygène atmosphérique sur le dérivé sodé. D'autres sont formés par des aiguilles allongées, complètement opaques, de coloration bleu-noir; ils représentent l'*hydrocarbure bleu*. Enfin, des cristaux incolores, allongés en forme de petits bâtonnets, appartiennent à l'hydrocarbure dénommé par la suite *hydrocarbure C*; ils fondent vers 400°.

La fraction soluble n'est pas moins complexe que la précédente, puisque trois autres hydrocarbures en ont été isolés. Le premier fondant à 302°, est appelé *hydrocarbure A*; le second fondant à 338°, est dénommé *hydrocarbure B*; enfin le troisième fondant à 286°, est désigné sous le nom d'*hydrocarbure D*. D'autre part, cette fraction contient une assez grande quantité de résines.

J'indiquerai d'abord la technique qui a permis d'isoler ces différents hydrocarbures à l'état pur, puis je donnerai, en un tableau, la proportion de chacun d'eux dans le mélange.

1° HYDROCARBURES INSOLUBLES DANS L'ÉTHER.

La fraction pratiquement insoluble dans l'éther comprend donc : l'hydrocarbure initial, l'hydrocarbure bleu et l'hydrocarbure C; caractérisés tous les trois par une faible solubilité dans les solvants organiques et par un point de fusion élevé au delà de 400°.

Déhydrorubrène récupéré. — Le précipité sec et de couleur noirâtre, est extrait au Soxhlet avec du benzène, pendant huit heures environ. La solution, fortement colorée en bleu bien que l'hydrocarbure bleu y soit très peu soluble, est laissée au repos pendant 48 heures. Le déhydrorubrène se dépose en cristaux massifs incolores; tandis que les deux autres hydrocarbures, qui ne se dissolvent seulement qu'en très faible quantité, cristallisent sous forme de minces bâtonnets. Ces derniers, par agitation de la solution, se maintiennent en suspension et sont entraînés avec le liquide par décantation. Il suffit de répéter, après addition de benzène, une ou deux fois cet entraînement mécanique pour les séparer à peu près complètement du déhydrorubrène restant dans le ballon.

Le déhydrorubrène récupéré est recristallisé dans le benzène, il fond à 455° (fus. instantanée); par l'épreuve du point de fusion du mélange, avec le déhydrorubrène initial, on n'observe aucune dépression. La substance est donc bien identique à l'hydrocarbure primitif mis en réaction.

La solution benzénique, débarrassée du déhydrorubrène, est évaporée à sec par distillation, et le résidu est réuni au précipité resté dans la cartouche du Soxhlet.

Hydrocarbure bleu. — La partie insoluble dans le benzène, restant dans le Soxhlet, n'est plus formée maintenant que par le mélange d'hydrocarbure bleu et d'hydrocarbure C.

On réussit à séparer ces deux produits par cristallisations fractionnées dans le sulfure de carbone; le corps bleu étant le moins soluble à froid se déposera le premier. L'opération, relativement simple lorsqu'il s'agit de substances facilement solubles, se complique dans le cas actuel par suite de la faible solubilité des deux hydrocarbures. C'est en vue de simplifier leur mise en solution que j'ai été amené à me servir du Soxhlet.

La mise en solution du mélange et la séparation du dérivé

bleu à l'état pur ont été effectuées de la manière suivante :

Après trois heures ou quatre heures d'extraction au sulfure de carbone, la solution colorée en bleu foncé est laissée à refroidir pendant au moins deux heures. Des cristaux se déposent, on les essore, et, après examen microscopique, on constate qu'ils ne sont formés que par une seule forme cristalline, sorte de fines aiguilles opaques colorées en bleu.

La solution, débarrassée des cristaux, est à nouveau enrichie par épuisement du mélange resté dans l'appareil, puis laissée au repos, dans des conditions sensiblement identiques à la première opération. Les cristaux qui s'y déposent sont formés par un mélange de corps bleu et de corps incolore ; on les met de côté pour un traitement ultérieur. De même la solution sulfocarbonique, étant saturée en hydrocarbure C après ces deux opérations, est également mise à part.

L'extraction est reprise avec du solvant pur et périodiquement on recueillera des cristaux colorés purs, ou un mélange de deux espèces de cristaux. Il faut environ quarante heures d'extraction pour que la mise en solution du mélange primitif soit terminée ; la fin s'observe facilement par l'absence de coloration du solvant.

Finalement, on est en possession d'une part de solutions sulfo-carboniques et d'autre part de dépôts cristallins formés soit par des cristaux colorés à peu près purs, soit par un mélange de ceux-ci et de cristaux incolores. Pour l'instant je ne m'occuperai que de la fraction des cristaux colorés, qui constitue la majeure partie du dérivé bleu ; quant aux mélanges de cristaux et aux solutions, ils seront examinés par la suite, en vue d'en retirer le corps C.

La fraction des cristaux colorés, après une nouvelle recristallisation dans le sulfure de carbone, fournit l'hydrocarbure bleu à l'état pur.

Analyse. — I. Subst. 0,2203 ; CO_2 , 0,7679 ; H_2O , 0,0884. Trouvé o/o : C, 95,06 ; H, 4,49. — II. Subst. 0,2385 ; CO_2 , 0,8297 ;

H^2O , 0,0958. Trouvé o/o : C, 94,87 ; H, 4,49. Calculé pour : $C^{42}H^{22}$ (molécule initiale ayant perdu $2H^2$) : C, 95,78 ; H, 4,21 ; $C^{30}H^{16}$ (molécule initiale ayant perdu $2C^6H^5$) : C, 95,71 ; H, 4,29.

L'une et l'autre de ces formules brutes résultent de deux modes de déshydrogénation du déhydrorubrène envisagés au chapitre IV.

Par suite de la faible solubilité de cet hydrocarbure, la détermination du poids moléculaire par la cryoscopie n'a pas été faite.

Propriétés physiques. — A l'état cristallisé l'hydrocarbure bleu est constitué par des aiguilles fines et très allongées, pouvant atteindre 1 cm. de longueur ; ces cristaux sont colorés en bleu tellement foncé qu'ils paraissent noirs, très brillants, ils ont des reflets violacés et fondent vers 465° (fusion instantanée) ⁽¹⁾ en dégageant des vapeurs violettes. Cette substance se sublime facilement et sans altération dans le vide. C'est ainsi que, sous une pression de l'ordre du millièème de millimètre de mercure, obtenue avec la trompe à mercure, l'hydrocarbure bleu se sublime entièrement et sans aucun dégagement gazeux, à partir de 265° . Le produit sublimé présente les mêmes caractéristiques qu'avant sa sublimation : même point de fusion, même forme cristalline, même spectre d'absorption.

La solubilité est très faible dans la plupart des solvants organiques, dans le benzène elle est de l'ordre de 0,01 g. par litre à 20° , dans le sulfure de carbone de 0,1 g. par litre à 20° , dans le chloroforme elle atteint 0,18 g. par litre à 24° ,

(1) Le point de fusion a été déterminé au bloc Maquenne à feuillé d'or sur la portion utilisée pour la fusion. La température est mesurée à l'aide d'un couple thermo-électrique, fer-constantan ; l'une des soudures étant à l'intérieur du bloc, l'autre plongeant dans un tube contenant du xylène maintenu à 0° dans la glace fondante. Le couple thermo-électrique est relié à un voltmètre gradué en millivolts et étalonné par les points d'ébullition, de l'eau, $Eb_{760} = 100^{\circ}$, du naphthalène $Eb_{760} = 217^{\circ}$, de la diphenylamine $Eb_{760} = 302^{\circ}$, du soufre $Eb_{760} = 444^{\circ}$.

dans le camphre et le naphthalène elle est très faible, enfin dans l'alcool, l'éther, l'acétone, elle est pratiquement nulle.

L'hydrocarbure bleu est doué d'un pouvoir colorant très puissant; c'est ainsi qu'en solution dans le sulfure de carbone à la dose de 1 pour 200 000 (1 g. dans 200 litres) la coloration bleue de la solution est nettement perceptible dans un tube à essais de 17 mm. de diamètre.

La coloration des solutions varie un peu avec les solvants : dans le benzène et le chloroforme, elle est bleue, dans le sulfure de carbone elle est bleu verdâtre. Par examen au spectrophotomètre, on observe trois bandes d'absorption dont les maxima se trouvent aux longueurs d'onde $6\ 100\ \text{\AA}$, $5\ 650\ \text{\AA}$ et $5\ 200\ \text{\AA}$.

L'étude spectrophotométrique sera donnée au chapitre III.

La solution benzénique éclairée très vivement, par la lumière émise par l'arc entre électrodes de charbon, par exemple, fournit une fluorescence rouge. Le même phénomène s'observe à la lumière solaire avec une solution saturée à chaud.

Propriétés chimiques. — Une propriété caractéristique de l'hydrocarbure bleu est sa réduction, par l'hydrogène naissant, en hydrocarbure C incolore. Cette transformation s'effectue de la manière suivante; dans un ballon de $150\ \text{cm}^3$ on dissout à l'ébullition 2 mg. environ d'hydrocarbure bleu, dans $25\ \text{cm}^3$ de xylène, puis on ajoute 3 g. environ de fer réduit par l'hydrogène et 5 à $6\ \text{cm}^3$ d'acide acétique. On maintient à douce ébullition jusqu'à décoloration de la solution. Après extraction du produit de la réaction par le sulfure de carbone, on obtient une solution incolore laissant déposer des aiguilles également incolores, fondant vers 400° (fusion instantanée). Ces cristaux sont identiques (épreuve du mélange) à l'hydrocarbure C.

L'hydrocarbure bleu se laisse facilement décolorer par les

réactifs oxydants : une solution diluée de permanganate de potassium (1 p. 500), une solution diluée d'acide nitrique (étendue de son volume d'eau) font disparaître rapidement la coloration bleue d'une solution benzénique. L'acide chromique en solution acétique le transforme également en une substance incolore, neutre vis-à-vis de la solution de soude, et fondant vers 295° - 297° .

L'action de la lumière solaire et de l'air atmosphérique, transforme la solution bleue en une solution de couleur jaune-brun. Cette transformation assez lente demande plus de trois mois. C'est le laps de temps qu'il a fallu, pendant la saison d'hiver, pour faire disparaître la coloration bleue de 0 g. 026 d'hydrocarbure en suspension dans un litre de benzène. La solution après concentration dans le vide et à basse température laisse déposer deux sortes de cristaux, les uns incolores, les autres colorés en orangé rouge, dont l'étude n'a pas été faite.

Hydrocarbure C ; F. 400° . — L'hydrocarbure C est formé par les cristaux incolores qui se sont déposés en même temps que l'hydrocarbure bleu. Cet hydrocarbure incolore se trouve également en assez grande quantité dans les solutions sulfo-carboniques mises de côté dans les cristallisations précédentes.

L'obtention à l'état incolore du dérivé C est une opération extrêmement laborieuse par suite de la difficulté qu'on éprouve à se débarrasser des dernières traces de l'hydrocarbure bleu. J'ai indiqué en effet, qu'à la concentration de 1 pour 200 000, celui-ci fournissait encore des solutions colorées, il est donc nécessaire de pousser la purification du corps C jusqu'à ce que la teneur des solutions en cette matière colorante soit inférieure au chiffre ci-dessus. L'élimination de cette impureté est d'autant plus difficile, qu'elle est peu soluble à froid, et qu'elle se déposera en même temps que le corps C. On conçoit alors que sa purification nécessite un grand nombre de cristallisations.

Tout d'abord plusieurs tentatives de séparation avaient été faites en employant des solvants à point d'ébullition élevé : xylène ou naphthalène, le résultat avait été nul.

Ce sont en définitif les cristallisations dans le sulfure de carbone qui m'ont permis d'arriver le plus facilement au but. Pour cela j'ai employé la technique suivante, qui n'est, somme toute, que la continuation de la séparation commencée au paragraphe précédent.

On achève d'abord de faire cristalliser les deux substances contenues dans les solutions sulfocarboniques. Pour cela ces dernières sont toutes réunies dans un seul ballon, puis concentrées par distillation aux deux tiers environ du volume primitif. Le résidu conservé en ballon fermé pendant 24 ou 48 heures, laisse déposer un mélange de cristaux que l'on essore et que l'on met de côté. La solution essorée, et à nouveau concentrée en vue d'une deuxième cristallisation, puis séparée des cristaux et ainsi de suite jusqu'à réduction à faible volume, 20 cm³ cubes environ.

Cette opération terminée, les deux substances cristallines se trouvent réparties en plusieurs mélanges qui sont examinés séparément à la loupe. Ils contiennent tous des cristaux incolores et des cristaux bleus dans des proportions variables.

On commence par éliminer à la pince tous les cristaux colorés de dimensions suffisantes. Ensuite on réunit les mélanges paraissant contenir approximativement la même proportion de chaque sorte de cristaux; ce qui permet de ramener finalement à trois le nombre des mélanges. Ceux-ci sont traités séparément et dans l'ordre suivant :

a) Le mélange est formé en majeure partie par des cristaux colorés. Après une ou deux cristallisations, en employant le Soxhlet pour la mise en solution, tout le corps incolore reste en solution tandis que la majeure partie du corps bleu se dépose en cristaux que l'on essore.

b) Le mélange paraît être constitué par les deux espèces de cristaux en proportions égales. Il est mis en solution suivant

la technique déjà employée; l'hydrocarbure bleu se dépose d'abord entraînant un peu du corps C. Une nouvelle cristallisation sera donc désormais nécessaire pour achever de faire passer en solution les cristaux incolores.

La solution provenant de (b) réunie à celle provenant de (a) fournira après concentration une nouvelle récolte de cristaux de composition voisine de celle de (a) ou de (b).

c) Enfin le mélange est riche en hydrocarbure C. Un triage à la pince éliminera en grande partie le corps coloré. Le reste subira de nombreuses cristallisations jusqu'à purification complète afin d'obtenir l'hydrocarbure tout à fait incolore.

Analyse. — I. Subst. 0,2150; CO_2 , 0,7473; H_2O , 0,0949. Trouvé o/o : C, 94,79; H, 4,93. — II. Subst. 0,2243; CO_2 , 0,7837; H_2O , 0,1009. Trouvé o/o : C, 95,29; H, 5 03. Calculé pour $\text{C}^{42}\text{H}^{24}$: C, 95,41; H, 4,58; pour $\text{C}^{30}\text{H}^{18}$: C, 95,21; H, 4,79.

La faible solubilité de la substance dans le benzène, l'acide acétique, le bromure d'éthylène ne permet pas de déterminations cryoscopiques convenables. L'emploi du camphre, comme solvant cryoscopique, ne fournit pas lui non plus de résultats satisfaisants; la solubilité de l'hydrocarbure C y est encore trop faible et, dans le camphre fondu, il se transforme partiellement en dérivé bleu.

Propriétés de l'hydrocarbure C. — L'hydrocarbure C se présente sous l'aspect de petits bâtonnets allongés, incolores, fondant vers 400° (fus. instantanée), en se transformant immédiatement en une substance noire violacée, d'aspect analogue à celui de l'hydrocarbure bleu.

Tout comme celui-ci, et dans les mêmes conditions de pression et de température, il se sublime dans le vide sans altération sensible.

Il est peu soluble dans les solvants organiques; presque insoluble dans l'éther, l'alcool, l'acétone; sa solubilité est de l'ordre de 0,45 g. par litre dans le sulfure de carbone à la

température de 20°. Ses solutions benzéniques possèdent une fluorescence violette.

Une propriété chimique caractéristique de l'hydrocarbure C est sa facile transformation en hydrocarbure bleu. Il suffit de le chauffer avec de la litharge, pour obtenir après extraction au sulfure de carbone, une solution colorée en bleu possédant les bandes d'absorption de ce dérivé coloré; de plus cette même solution, abandonnée à l'évaporation, laisse déposer des cristaux fondant à 465°. Il y a donc bien identité entre le produit résultant de l'action de la litharge et l'hydrocarbure bleu. La transformation s'effectue avec un rendement presque intégral.

Un simple chauffage prolongé de l'hydrocarbure C seul, fournit également l'hydrocarbure bleu.

D'autre part le camphre fondu, ainsi que je l'ai déjà indiqué, le transforme, au moins partiellement, en dérivé bleu; mais dans les conditions où j'ai opéré, une faible partie du produit subit seulement cette transformation.

Après exposition à la lumière solaire en présence de l'oxygène atmosphérique, la solution benzénique de C a perdu sa fluorescence et a pris une coloration brunâtre. La faible quantité d'hydrocarbure C, obtenue jusqu'à présent, ne m'a pas permis de poursuivre l'étude de cette réaction à la lumière.

2° HYDROCARBURES SOLUBLES DANS L'ÉTHER

La fraction des hydrocarbures solubles dans l'éther comprend, ainsi que je l'ai déjà indiqué, trois hydrocarbures désignés par : hydrocarbure A, hydrocarbure B, hydrocarbure D et enfin des résines. Elle renferme en outre des traces des substances précédentes.

Ces trois hydrocarbures présentent une solubilité beau-

coup plus grande que ceux du premier groupe. Leur séparation et leur purification sont, de ce fait, rendues plus faciles.

Expérimentalement la séparation s'effectue dans l'ordre suivant : hydrocarbure A, hydrocarbure B, hydrocarbure D. C'est dans cet ordre qu'il me paraît le plus simple de les présenter.

Hydrocarbure A, $C^{42}H^{28}$; F. 302^0 - 303^0 . — Le résidu sec, provenant de l'évaporation de l'éther, est dissous dans le benzène bouillant, puis la solution est filtrée pour éliminer les cristaux insolubles de déhydrorubrène.

Le filtrat coloré en bleu est d'abord concentré par distillation, à un faible volume, 15 cm^3 environ, puis abandonné pendant 5 à 6 jours, en vue de l'évaporation lente d'une partie du solvant. Il se dépose de très gros cristaux légèrement verdâtres, et une boue cristalline incolore. On décante le solvant de cristallisation, et on lave les cristaux avec quelques gouttes de benzène. On sépare à la pince tous les gros cristaux, en ayant soin d'effectuer cette séparation immédiatement après avoir soustrait le solvant, sinon ils s'effleurissent.

Ces cristaux après plusieurs recristallisations dans le benzène fournissent l'hydrocarbure A à l'état pur.

Analyse. — I. Subst. 0,2155; CO^2 , 0,7412; H^2O , 0,1044. Trouvé o/o : C, 93,80; H, 5,42. — II. Subst. 0,2304; CO^2 , 0,7930; H^2O , 0,1129, Trouvé o/o : C, 93,87; H, 5,48. Calculé pour $C^{42}H^{28}$: C, 94,69; H, 5,30.

Cryoscopie. — Solvant, 49,9 (benzène); subst. 0,6720; abaissement, 0^0 138; trouvé : P. M. 487. — Solvant, 51,3 (benzène); subst. 0,8335; abaissement, 0^0 176; trouvé : P. M. 461. — Solvant, 2,109 (camphre); subst. 0,1588; abaissement, 6^0 ,1; trouvé : P. M. 493. — Solvant, 2,1205 (camphre); subst. 0,1465; abaissement, 5^0 6; trouvé : P. M. 493. — Calculé pour $C^{42}H^{28}$, P. M. 532.

Il me semble utile de donner quelques précisions sur la méthode cryoscopique au camphre qui a été employée au

cours de ces recherches. Le camphre, comme solvant cryoscopique, offre l'avantage de nécessiter peu de substance et de donner un abaissement du point de congélation relativement considérable. C'est ainsi que pour des solutions de même concentration moléculaire, l'abaissement du point de congélation est environ huit fois plus grand dans le camphre que dans le benzène.



Fig. 1.

Toutefois l'emploi du camphre présente quelques inconvénients : tout d'abord son point de fusion élevé, 175° , en limite l'emploi aux substances stables à cette température ; de plus sa rapide sublimation à la température de fusion exige l'utilisation d'un appareil cryoscopique clos ; enfin sa constante cryoscopique se présente avec une incertitude relativement grande. En effet les valeurs de cette constante trouvées jusqu'à présent varient dans d'assez fortes limites : Jouniaux donne $K = 498$ ⁽¹⁾, Rast lui attribue la valeur $K = 400$ ⁽²⁾, Le Fèvre et C. G. Tidemann indiquent $K = 396$ ⁽³⁾, et enfin M. Frandsen trouve $K = 377$ ⁽⁴⁾, cette dernière valeur étant calculée à partir du point de fusion et de la chaleur de fusion du camphre.

J'ai dû, en premier lieu, rechercher expérimentalement la valeur à choisir. Pour cela, plusieurs déterminations cryoscopiques ont été faites sur des substances de poids moléculaires connus, en utilisant à cet effet un dispositif qui supprime en presque totalité les pertes de camphre par sublimation.

L'appareil qui m'a servi dans ces opérations est schématisé par la figure 1.

⁽¹⁾ JOUNIAUX, *Bull. Soc. Chim.* [4], **11** (1912), p. 722.

⁽²⁾ RAST, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, **55** (1922), pp. 1051 et 3727.

⁽³⁾ LE FEVRE et C. G. TIDEMAN, *J. Chem. Soc.* (1931), p. 1729.

⁽⁴⁾ M. FRANDSEN, *Bur. Stand. J. Res.*, **7** (1931), p. 477.

Il se compose d'un tube à essai de 130 mm, de hauteur, dont la moitié inférieur A de 19 mm. de diamètre intérieur environ, est fermée par un bouchon de verre rodé B. Celui-ci, porte soudé au centre un tube de verre C de diamètre intérieur légèrement supérieur, 0,1 à 0,2 mm., à celui du thermomètre. Ce tube de verre sert non seulement de passage au thermomètre mais permet également de retirer facilement le bouchon de verre pour l'introduction du camphre et de la substance. Une bague en caoutchouc placée en D supporte le thermomètre et maintient son réservoir à quelques millimètres du fond du tube à essai.

Ce dispositif réalise un récipient sensiblement clos, attendu que les pertes de camphre, au cours d'une cryoscopie, n'ont jamais dépassé 0,7 o/o du poids de cette matière.

Le tube contenant le camphre est placé à l'intérieur d'un autre tube plus large rempli de glycérine et l'ensemble plonge dans un bain de grande capacité, 1 kg. environ de glycérine, enfin ce dernier récipient est bien calorifugé extérieurement de façon à éviter des pertes de chaleur trop rapides. Dans toutes les expériences, la vitesse de refroidissement du camphre fondu était au maximum de 0°8 par minute.

Le thermomètre ayant servi aux déterminations possède une tige de faible diamètre graduée en demi-degrés, l'intervalle entre deux divisions étant de 0,7 mm., distance suffisante pour permettre d'apprécier à la loupe le dixième de degré.

Le camphre employé est un produit commercial, fondant à 175°3. La surfusion du camphre fondu est évitée par agitation à l'aide du thermomètre, auquel on imprime de légers déplacements verticaux.

Quant à la marche de l'expérience proprement dite elle est analogue à celle que l'on effectue avec tout autre solvant cryoscopique, le benzène par exemple.

Les résultats trouvés sont résumés dans le tableau ci-des-

sous, où on a utilisé le nombre 400 pour valeur de la constante K. Ainsi que l'on peut s'en rendre compte, ce nombre 400, fournit des valeurs de poids moléculaire assez voisines des valeurs théoriques pour qu'il puisse être adopté dans les déterminations cryoscopiques de substances nouvelles, à condition toutefois que l'abaissement de température ne soit pas inférieur à 5°.

Substances		Camphre	Abaissement de températ	P. M. trouvé	P. M. calculé
Naphtalène	g.	g.			
	0,1232	2	19°6	125	128
Anthracène	0,0742	2,09	11°5	123	
	0,0533	2,0691	6°	171	178
Anthraquinone	0,1114	2,0589	12°3	176	
	0,0712	2,1133	6°9	195	208
Tétraphényl-1.1',3.3' rubène	0,0413	2,0807	4°	198	
	0,1299	2,0378	5°	510	532
	0,1483	2,0282	5°6	522	

Il est à remarquer que la méthode donne pour le tétraphényl-1.1'.3.3' rubène une valeur de poids moléculaire très voisine de la valeur théorique, tandis que les déterminations effectuées jusqu'à présent dans le benzène donnaient des valeurs beaucoup plus faibles situées aux environs de 470

Propriétés de l'hydrocarbure A. — L'hydrocarbure A est constitué par des cristaux incolores, qui formés dans le benzène donnent un premier point de fusion à 155°-156° (bloc Maquenne) avec départ de solvant de cristallisation, puis un deuxième point de fusion à 302°-303°.

Il est très soluble dans le chloroforme et le sulfure de carbone, beaucoup moins dans le benzène (2 g. pour 100 cm³

environ) à $t = 20^{\circ}$, l'éther, la ligroïne et à peine soluble dans l'alcool. La solution benzénique de cet hydrocarbure ne présente pas de fluorescence à la lumière solaire.

Solvant de cristallisation. — On était prévenu que le corps A cristallise avec du solvant par les deux points de fusion des cristaux. La détermination de la quantité de solvant de cristallisation a été effectuée sur le produit fraîchement cristallisé dans le benzène, puis séché dans le vide sur l'acide sulfurique pendant 4 heures

On a vérifié la perte de poids de cette substance, en la chauffant dans le vide (pression 13 mm.) à une température supérieure à son premier point de fusion. Voici les résultats trouvés :

Substance	Perte de poids	Solvant pour 100
0,8720 g.	0,2070 g.	23,7
0,5838	0,1603	27,4
1,0238	0,2494	24,3
Calculé pour $C^{12}H^{28} + 2C^6H^6$		22,6

La substance perd en partie son solvant lorsqu'on la conserve sans précaution spéciale, simplement dans un flacon bouché. C'est ainsi que des déterminations faites sur un produit cristallisé dans le benzène depuis seize mois ont fourni les résultats suivants :

Substance	Perte de poids	Solvant pour 100
0,4763 g.	0,0462 g.	9,7
0,7808	0,0763	9,7
Calculé pour $C^{12}H^{28} + 3/4 C^6H^6$		9,9

Enfin on s'est assuré, d'autre part, que la substance privée du solvant de cristallisation redonnait après une nouvelle cristallisation dans le benzène les caractéristiques du corps primitif.

Les analyses et la cryoscopie ont été effectuées sur l'hydrocarbure débarrassé de son solvant.

Déshydrogénation, retour à l'hydrocarbure initial. —

Cet hydrocarbure A est caractérisé par sa facile déshydrogénation avec retour à l'hydrocarbure $C^{42}H^{26}$. Par chauffage avec de la litharge on obtient, après extraction au benzène, une solution présentant une fluorescence violette, qui laisse déposer des cristaux incolores fondant à 455° (bloc Maquenne). Le point de fusion, la forme des cristaux, ainsi que la fluorescence violette de la solution montrent que la substance issue de cette réaction est identique au déhydrorubrène; enfin l'épreuve du point de fusion du mélange des deux ne produit aucune dépression.

Hydrocarbure B, $C^{42}H^{28}$; F. 338° . — L'hydrocarbure B est retiré de la poudre cristalline, résidu de la séparation à la pince des cristaux précédents. Ce magma cristallin contient : quelques rares aiguilles bleues, très peu de déhydrorubrène, un peu de corps A et principalement de l'hydrocarbure B.

Le mélange est repris par du benzène, on chauffe légèrement, les corps A et B passent en solution, tandis que le corps bleu et le déhydrorubrène restent insolubles, on les élimine par filtration. Après concentration de la solution et refroidissement, l'hydrocarbure B cristallise, le dérivé A, plus soluble que celui-ci, reste en solution. Il suffit de répéter, plusieurs fois, les cristallisations dans le benzène pour obtenir l'hydrocarbure B à l'état pur.

Analyse. — I. Subst. 0,2287; CO_2 , 0,7954; H_2O , 0,1112. Trouvé o/o : C, 94,85; H, 5,44. — II. Subst., 0,2326; CO_2 , 0,8091; H_2O , 0,1149. Trouvé o/o : C, 94,86; H, 5,52. Calculé pour $C^{42}H^{28}$: C, 94,69; H, 5,30.

Cryoscopie (1). — Solvant, 2,004 (camphre); subst., 0,1182; abaissement, $4^{\circ}6$; trouvé : P. M. 513. — Solvant, 1,993 (camphre); subst., 0,1392; abaissement, $5^{\circ}4$; trouvé : P. M. 517. — Calculé pour $C^{42}H^{28}$, P. M. 532.

(1) La solubilité dans le benzène du corps B n'est pas suffisante pour y effectuer une détermination convenable du poids moléculaire

Propriétés. — L'hydrocarbure B se présente en cristaux incolores, affectant la forme de losanges qui fondent à 337°-338° (bloc Maquenne), après avoir fourni un premier point de fusion à 216°-217° avec perte de solvant (benzène). Il est assez soluble dans le chloroforme et le sulfure de carbone, relativement peu soluble dans le benzène froid, beaucoup plus dans le benzène bouillant, peu soluble dans l'éther, l'alcool, la ligroïne.

Les solutions benzéniques ne sont pas fluorescentes à la lumière solaire.

Solvant de cristallisation. — La détermination de la quantité de solvant de cristallisation retenu par la substance, est effectuée dans des conditions analogues à celles indiquées pour le corps A. L'hydrocarbure employé est fraîchement cristallisé dans le benzène et séché dans le vide sur SO^4H^2 pendant quatre heures; les résultats obtenus sont les suivants :

Substance	Perte de poids	Solvant pour 100
0,2903 g.	0,0424 g.	14,6
0,3255	0,0470	14,4
Calculé pour $\text{C}^{42}\text{H}^{38} + \text{C}^6\text{H}^6$.		12,7

Chauffé avec de la litharge, l'hydrocarbure B fournit après extraction au benzène, du déhydrorubrène accompagné de résines en proportion assez élevée. Tandis que la même transformation est presque intégrale avec l'hydrocarbure A, elle se produit ici avec des rendements plus faibles.

Hydrocarbure D ; F. 286°-287°. — Il est retiré du benzène de la première cristallisation des deux hydrocarbures précédents. La solution est évaporée à sec, le résidu repris par l'éther est mis à cristalliser. Après plusieurs cristallisations dans l'éther ou dans le mélange ligroïne-benzène, on obtient un produit incolore, ne présentant qu'une seule forme cristalline.

Analyse. — I. Subst. 0,2837 ; CO_2 , 0,9867 ; H_2O , 0,1387. Trouvé o/o : C, 94,85 ; H, 5,47. — II. Subst. 0,2536 ; CO_2 , 0,8830 ; H_2O , 0,1248. Trouvé o/o : C, 94,96 ; H, 5,50. Calculé pour $\text{C}^{42}\text{H}^{28}$ ou $\text{C}^{36}\text{H}^{24}$: C, 94,69 ; H, 5,30.

Cryoscopie. — Solvant, 52,7 (benzène) ; subst., 0,5928 ; abaissement, 0°,135 ; trouvé : P. M. 416. — Solvant, 52,7 (benzène) ; subst., 0,8116 ; abaissement, 0°,196 ; trouvé : P. M. 392. — Solvant, 52,7 (benzène) ; subst., 1,0215 ; abaissement, 0°,255 ; trouvé : P. M. 380. — Solvant, 2,1096 (camphre) ; subst., 0,1199 ; abaissement, 50°,3, trouvé : P. M. 428. — Solvant, 2,0917 (camphre) ; subst., 0,1372 ; abaissement, 50°,9 ; trouvé : P. M. 444. Calculé pour $\text{C}^{42}\text{H}^{28}$, P. M. 532 ; pour $\text{C}^{42}\text{H}^{28} - (\text{C}^6\text{H}^4) = \text{C}^{36}\text{H}^{24}$, P. M. 456 ⁽¹⁾.

Propriétés. — L'hydrocarbure D est constitué par des cristaux incolores fondant à 286°-287° (bloc Maquenne) après cristallisation dans l'éther. Si le solvant employé est du benzène les cristaux qui se déposent présentent deux points de fusion, le premier vers 240-245° avec perte de solvant, et le deuxième à 286°-287° sans solvant.

Il est très soluble dans le sulfure de carbone et le chloroforme, assez soluble dans le benzène, beaucoup moins dans l'éther et la ligroïne.

Les solutions présentent une fluorescence violette.

Solvant de cristallisation. — Après cristallisation dans le benzène et dessiccation dans le vide sur l'acide sulfurique, on a observé, après chauffage dans le vide, les pertes de poids suivantes :

Substance	Perte de poids	Solvant pour 100
0,3965 g.	0,0290 g.	7,3
0,2870	0,0188	6,5
Calculé pour $\text{C}^{42}\text{H}^{28} + 1/2 \text{C}^6\text{H}^4$		6,8
Calculé pour $\text{C}^{36}\text{H}^{24} = (\text{C}^{42}\text{H}^{28} - \text{C}^6\text{H}^4) + 1/2 \text{C}^6\text{H}^4$		—
C^6H^4		7,8

(1) La formule brute $\text{C}^{42}\text{H}^{28}$ étant un multiple de C^6H^4 (7 fois C^6H^4), l'analyse est incapable de nous préciser ou de nous laisser entrevoir le déficit observé sur le poids moléculaire.

L'hydrocarbure D, chauffé avec de la litharge, ne fournit pas, après extraction au sulfure de carbone, le déhydrorubène, mais une solution fortement colorée en bleue présentant les bandes d'absorption caractéristiques de l'hydrocarbure bleu. Cependant dans ce cas, on n'a pas réussi à l'obtenir cristallisé.

Résines. — Ainsi que l'on peut s'en rendre compte d'après le tableau des pages 50 et 51, le produit classé comme résine constitue une fraction importante de la réaction. Cependant il me paraît probable qu'un tel résidu ne constitue pas des résines à proprement parler, mais représente plutôt un mélange complexe des différents hydrocarbures énumérés difficile à faire cristalliser. A ce mélange viennent s'ajouter les impuretés inévitables apportées par la grande quantité et par la diversité des solvants utilisés pour mettre au point les séparations successives des corps isolés.

Ces produits d'aspect résineux sont fortement colorés en rouge foncé. Plusieurs tentatives faites en vue d'en retirer des substances cristallisées n'ont pas fourni de résultats bien appréciables. Cependant il a été isolé un dérivé incolore différent des précédents, qui se présente à l'état cristallin sous la forme de petits fuseaux, fondant à 301° - 302° (fusion instantanée). Par son point de fusion voisin de celui de l'hydrocarbure A, on aurait pu supposer que ces deux substances étaient identiques. Mais l'épreuve du mélange, fusion vers 275° , a montré qu'il s'agissait de deux individus chimiques différents. Vu la faible quantité de produit isolé, 0,1 g., il n'a pas été possible d'en poursuivre l'étude.

En outre on a retiré de ces résines quelques cristaux paraissant colorés en rouge, mais en quantité insuffisante pour être purifiés. De ce fait, leur coloration rouge paraît suspecte et pourrait provenir simplement de résines occluses dans les cristaux. Toutefois il est à remarquer que vraisem-

*Proportions des différents hydrocarbures obtenus dans l'action
des réactifs*

N ^{os} des essais	Apparition de la coloration violette	Durée réelle de l'expérience (¹)	Durée de l'agitation	Déhydro- rubrène employé	Fraction soluble dans l'éther	Fraction insoluble dans l'éther
1	10 jours	7 jours	84 heures	1 g.	1 g. 07	
2	21 heures	5 »	32 »	2	1 65	0 g. 22
3	1 »	8 »	50 »	2	1 77	0 44
4	21 jours	18 »	150 »	2	1 60	0 44
5	4 »	7 »	80 »	2	1 55	0 38
Total . .				9	7, 64	1, 38
Rendement .						
6	30 minutes	32 jours	126 heures	4 g.	3 g.	0 g. 77
7	30 »	31 »	nulle	4	3	0 88
Total . .				8	6	1, 58
Rendement .						
8	30 minutes	96 jours	nulle	2	1 g. 3	0 g. 50
9	30 »	96 »	nulle	2	1 2	0 60
Total . .				4	2, 5	1, 10
Rendement .						

(¹) Par durée réelle, on désigne l'intervalle compris entre l'apparition des premiers produits et l'hydrolyse.

lium sur le déhydrorubrène en fonction de la durée de contact présence.

Bleu	Hydrocarbures				Dérivé F = 302°	Résines et mélange non séparé	Déhydro- rubrène récupéré
	C F = 400°	D F = 287°	A F = 303°	B F = 338°			
0 g. 5	0 g. 1	0 g. 1	1 g. 2	0 g. 7	0 g. 1	4 g. 8	1 g. 2
6,5 o/o	1 o/o	1 o/o	13,3 o/o	7,7 o/o	1 o/o	54 o/o	13,3 o/o
0 g. 6	0 g. 2	1 g. 5	0 g. 1	0	0	4 g. 65	0 g. 2
7,5 o/o	2,5 o/o	18,7 o/o	1,2 o/o	0	0	58 o/o	2,5 o/o
0 g. 4	0 g. 3	2 g. 3	traces	0	0	0 g. 65	traces
10 o/o	7,5 o/o	57,5 o/o	0	0	0	16 o/o	

loration violette, qui est bien en réalité le début de la réaction et l'instant où

blement il existe une corrélation entre la coloration rouge de ces résines et la même coloration rouge observée au début, lors de l'hydrolyse du dérivé sodé. Il paraissait intéressant de le démontrer par l'obtention à l'état pur d'une telle substance, mais l'opération n'a pas réussi.

INFLUENCE DE LA DURÉE DE L'EXPÉRIENCE SUR LA FORMATION DES DIFFÉRENTS HYDROCARBURES

Le tableau des pages 50 et 51 résume la série des expériences qui ont été effectuées. De la comparaison des résultats, il ressort que la durée de l'expérience a une grande influence sur la nature des hydrocarbures obtenus.

Pour une durée relativement courte, de l'ordre d'une dizaine de jours, ce sont surtout les hydrocarbures A et B qui prennent naissance. Ils se révèlent à l'analyse et à la cryoscopie comme des molécules initiales ayant simplement fixé une molécule d'hydrogène.

Au contraire, si on prolonge l'expérience pendant un ou surtout trois mois, les deux hydrocarbures précédents disparaissent à peu près complètement pour faire place aux trois autres : hydrocarbure bleu, hydrocarbure C et hydrocarbure D, lesquels ne se forment qu'en proportions beaucoup plus faibles dans les opérations de courte durée.

Ainsi, tandis que dans la première série d'expériences l'action du sodium sur le déhydrorubrène provoque une réaction simple, donnant après hydrolyse des dérivés d'hydrogénation, dans la deuxième série, l'action du sodium paraît beaucoup plus complexe puisqu'il en résulte des composés de déshydrogénation.

Cette observation sera reprise par la suite et facilitera, dans une certaine mesure, l'explication qui peut être donnée du mécanisme de formation de ces hydrocarbures.

CHAPITRE III

ÉTUDE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE.

Les hydrocarbures issus de l'action du sodium sur le déhydrorubène peuvent être, ainsi qu'on vient de le voir, divisés en deux catégories. Les hydrocarbures A et B appartiennent à l'une d'elles ; l'hydrocarbure bleu, les hydrocarbures C et D se rattachent à la seconde catégorie.

Il m'a paru utile de rechercher si les analogies qui permettraient d'envisager cette division en deux groupes, ne se poursuivaient pas dans certaines propriétés physiques, notamment dans l'absorption que ces hydrocarbures déterminent sur un faisceau lumineux. En outre il était nécessaire de fixer les constantes de coloration du dérivé bleu, et de les comparer à celles déjà connues du rubène, qui est en somme le tout premier terme de départ de la préparation du corps bleu, le déhydrorubène résultant simplement du tétraphénylrubène par déshydrogénation. Dans ce but, j'ai déterminé, d'une part les spectres d'absorption de ces hydrocarbures nouveaux, d'autre part, les spectres d'absorption du déhydrorubène, la substance mère, et aussi ceux du tétraphénylrubène et du pseudo-rubène, isomères des hydrocarbures A et B.

L'étude spectrophotométrique a été faite en lumière visible pour les substances colorées et en lumière ultra-violette pour l'ensemble de ces divers hydrocarbures.

Principe. — Les lois de l'absorption d'une radiation lumineuse monochromatique, par une substance déterminée, sont condensées dans l'expression $I = I_0 \times e^{-cd\varepsilon}$, où :

I = intensité de la lumière à l'émergence du milieu absorbant envisagé ;

I_0 = intensité de la lumière incidente ;

e = base des logarithmes népériens ;

ϵ = coefficient d'absorption moléculaire de la substance absorbante ;

c = concentration moléculaire de la substance absorbante ;

d = épaisseur de la solution.

De l'expression précédente on tire la valeur de ϵ , grandeur à déterminer :

$$(1) \quad \epsilon = \frac{1}{cd} \ln \frac{I_0}{I} .$$

La détermination du spectre d'absorption consiste à calculer à l'aide de la relation (1) les valeurs que peut prendre ϵ pour différentes radiations simples. Dans le calcul du coefficient d'absorption moléculaire, les deux grandeurs c et d sont facilement accessibles à la mesure et peuvent être connues avec une très grande précision ; il n'en est généralement pas de même de la valeur du rapport $\frac{I_0}{I}$ qui nécessite des mesures photométriques parfois longues et délicates.

En principe l'obtention de ce rapport consiste à comparer successivement, sur un écran, l'éclairement produit par le faisceau lumineux émergeant de la cuve d'absorption contenant la substance absorbante à celui produit par le même faisceau émergeant de la cuve sans la substance absorbante.

L'application de ce principe diffère dans sa réalisation suivant la qualité de la lumière utilisée ; alors qu'en lumière visible les mesures photométriques sont, dans la présente étude, des mesures visuelles directes, en lumière ultraviolette elles se font par l'intermédiaire de la plaque photographique. Mais dans un cas comme dans l'autre, elles s'effectuent par égalisation des éclairagements produits par les faisceaux lumineux d'intensité I et I_0 , ce qui exige un dispositif particulier permettant d'affaiblir l'intensité du faisceau incident de quantité connue.

Le dispositif que j'ai employé pour la graduation de la lumière est basé sur le procédé dit de polarisation, réalisé au moyen de deux prismes spéciaux dont l'un est fixe, l'autre mobile.

Appareillage et technique. — Les mesures spectrophotométriques que j'ai effectuées, s'étendent depuis $7\,000\text{ \AA}$ jusqu'à $2\,400\text{ \AA}$. J'ai utilisé pour cela deux spectrophotomètres, construits par la Maison Jobin et Yvon, l'un destiné aux essais en lumière visible et l'autre à ceux en lumière ultraviolette.

Essais en lumière visible. — L'appareil destiné aux mesures en lumière visible, à optique en verre, permet d'effectuer de bonnes déterminations de spectrophotométrie visuelle dans l'intervalle compris entre $7\,000$ et $4\,300\text{ \AA}$. La source lumineuse est une lampe à arc entre électrodes de tungstène; la lumière émise par l'incandescence de l'une des électrodes est seule utilisée dans les mesures.

Celles-ci sont relativement simples et consistent à comparer visuellement, par égalisation, successivement le rayon incident (celui qui a passé au travers de la cuve et du solvant seul sous une épaisseur donnée) et le rayon émergent (celui qui a traversé la solution absorbante de titre connu et sous l'épaisseur précédente), à un faisceau auxiliaire dont l'intensité peut varier à volonté, par polarisation, et dans des proportions connues. Le rapport cherché des deux intensités est fourni par la relation $\frac{I_0}{I} = \frac{\cos^2 \theta_0}{\cos^2 \theta}$; θ_0 et θ sont les angles formés par les sections principales des deux prismes éclairés successivement par les deux faisceaux d'intensité I_0 et I .

Toutefois l'appareil utilisé était gradué de telle sorte que l'angle lu n'était pas l'angle θ mais son complément;

$90^\circ - \theta = \alpha$ par suite la relation précédente devient $\frac{I_0}{I} = \frac{\sin^2 \alpha_0}{\sin^2 \alpha}$, qui est celle employée dans les calculs.

Essais en lumière ultra-violette. — L'étude de l'absorption en lumière ultraviolette a été faite à l'aide d'un spectrographe à optique en quartz muni lui aussi, pour la graduation de la lumière, d'un dispositif de polarisation ⁽¹⁾.

La source des radiations était une lampe à hydrogène, type Chalonge et Lambrey ⁽²⁾, à émission continue dans la région ultra-violette.

Après avoir arrêté préalablement quelles étaient les conditions les plus favorables à l'obtention des bandes d'absorption : épaisseur et concentration de la solution, temps de pose, on a photographié sur la même plaque le spectre d'absorption de la substance et, à temps de pose égal, les spectres du solvant pur avec des intensités incidentes réduites par polarisation. Les spectres obtenus ont été examinés au microphotomètre enregistreur de MM. Lambert et Chalonge ⁽³⁾, chaque spectre a donné une courbe d'enregistrement représentant sa densité en fonction de la longueur d'onde.

Les courbes provenant des spectres du solvant sont reproduites par décalque, sur la feuille d'enregistrement du spectre de la solution, en ayant soin de faire coïncider les longueurs d'onde. On constate que cette dernière courbe présente plusieurs points d'intersection avec les premières. En chaque point d'intersection, la densité de plaque du spec-

⁽¹⁾ L'absorption dans la région ultra-violette a pu être entreprise grâce à l'obligeance de MM. Jobin, Yvon et Tardy qui ont bien voulu mettre à ma disposition un spectrographe en quartz équipé pour des mesures quantitatives ; je leur exprime mes remerciements pour l'aimable accueil qu'ils m'ont fait et la complaisance avec laquelle ils ont facilité mes recherches.

⁽²⁾ D. CHALONGE et M. LAMBREY, *C. R. Ac. Sc.*, **188** (1929), p. 1104.

⁽³⁾ LAMBERT et CHALONGE, *Revue d'optique théorique et expérimentale*, **5** (1926), p. 404.

tre de la solution est égale à celle du spectre du solvant, pour une longueur d'onde correspondante, par suite l'intensité du faisceau émergeant de la solution possède la même valeur que l'intensité réduite du faisceau émergeant du solvant, laquelle est proportionnelle à $\cos^2 \theta$.

En général, les valeurs de θ ainsi connues en fonction des longueurs d'onde sont en nombre insuffisant pour permettre le tracé exact de la courbe d'absorption. Mais on peut facilement procéder à toutes déterminations utiles non pas en cherchant à réaliser expérimentalement l'égalité de densité, mais en calculant les valeurs de $\cos \theta$ par interpolation à l'aide des lois de noircissement de la plaque photographique ⁽¹⁾. C'est effectivement ce que j'ai fait pour toutes les longueurs d'onde marquées d'un astérisque dans les tableaux suivants.

L'intensité incidente I_0 , fixée une fois pour toutes, était utilisée au maximum, c'est-à-dire pour l'angle θ_0 nul.

Au début de cette étude d'absorption en lumière ultra-violette, la graduation de la lumière était obtenue, non par polarisation, mais par variation d'ouverture d'un diaphragme rectangulaire. Dans ce cas l'éclairement reçu par la plaque photographique varie suivant le rapport des surfaces utilisées du diaphragme, et par suite varie comme le rapport des longueurs N de l'ouverture.

Le rapport cherché est alors fourni par la relation

$$\frac{I_0}{I} = \frac{N_0}{N}.$$

Ce sont ces valeurs de N qui sont indiquées dans quelques-uns des tableaux qui vont suivre.

Solvants. — Les solvants employés, indiqués au début de chaque série de mesures, étaient de l'alcool éthylique et du

(1) CH. FABRY, *Leçons de photométrie* (1924), p. 113.

chloroforme. Le chloroforme, un peu moins transparent que l'alcool dans l'extrême ultra-violet, permet néanmoins des mesures jusqu'à $2\,460\text{ \AA}$ sous une épaisseur de 1 cm., et jusqu'à $2\,330\text{ \AA}$ sous une épaisseur 10 fois plus faible ⁽¹⁾.

Avant la mise en solution des substances, les solvants ont été d'abord purifiés, puis soumis au contrôle spectrographique, car il est bien connu que des traces d'impuretés font apparaître des bandes supplémentaires. C'est ce qui a été observé avec l'alcool absolu du commerce qui même après redistillation laisse apparaître certaines bandes d'absorption du benzène. La distillation d'un nouvel échantillon, effectuée à l'abri des vapeurs de benzène pouvant exister dans l'atmosphère ou pouvant être apportées par les récipients, a redonné les mêmes bandes d'absorption. Finalement l'impureté a été éliminée en laissant d'abord évaporer par distillation le tiers de l'alcool sans condenser les vapeurs; la fraction qui est ensuite recueillie s'est montrée complètement transparente aux rayons ultra-violet ⁽²⁾.

Le chloroforme a été purifié par agitation avec une lessive de soude, puis lavé à l'eau, séché sur chlorure de calcium et redistillé en recueillant seulement la fraction centrale représentant les deux tiers environ du produit initial.

Résultats des mesures. — Les résultats des mesures spectrophotométriques se trouvent résumés dans les tableaux ci-après.

Ceux-ci ne contiennent pas toutes les déterminations qui ont servi à tracer les courbes d'absorption, mais seulement les mesures qui se rapportent aux longueurs d'onde extrêmes, aux maxima et aux minima de chaque courbe d'ab-

(1) MASSOL et FAUGON, *C. R. Ac. Sc.*, **159** (1914), p. 314.

(2) La présence de petites quantités de benzène dans l'alcool absolu du commerce peut être due soit aux récipients incomplètement nettoyés, soit à une rectification insuffisante dans le cas où l'alcool a été déshydraté à l'aide du benzène.

sorption. Cependant la totalité des résultats est donnée dans le cas de l'hydrocarbure bleu, à titre d'exemple.

De plus, on remarquera que les courbes d'absorption de l'hydrocarbure bleu, du tétraphényl-1.1',3.3'. rubène de l'hydrocarbure C, figure 2 et figure 3, comportent une partie pointillée pour un certain intervalle de longueur d'onde. Pour chacune de ces régions il n'a pas été effectué de déterminations quantitatives; l'examen qualitatif de ces portions de spectre ne laisse pas apercevoir de discontinuité dans l'absorption.

Hydrocarbure bleu. $F = 465^\circ$. P. M. (supposé) = 378.

Solution dans le chloroforme à 0,18 g. par litre.

$$c = \frac{0,18}{378}; d = 1 \text{ cm.}; \alpha_0 = 36^\circ 30'$$

$$\varepsilon = 4,6 \frac{\log \sin \alpha_0 - \log \sin \alpha}{c \cdot d}.$$

λ	α	ε	$\log \varepsilon$	λ	α	ε	$\log \varepsilon$
6 800	31°54	496,5	2,6959	5 550	11°14	4 675	3,6697
6 700	32,04	476,2	2,6778	5 500	14,45	3 554	3,5508
6 600	29,52	744,8	2,8661	5 450	17,56	2 762	3,4412
6 500	27,55	1 004	3,0017	5 400	20,37	2 192	3,3410
6 400	23,38	1 651	3,2180	5 350	21,15	2 077	3,3174
6 350	21,25	2 047	3,3113	5 300	21,17	2 067	3,3153
6 300	17,30	2 859	3,4562	5 250	20,52	2 144	3,3312
6 250	12,51	4 124	3,6153	5 200	20,40	2 183	3,3390
6 200	8,45	5 718	3,7572	5 150	22	1 941	3,2880
6 150	5,30	7 660	3,8808	5 100	24,53	1 449	3,1610
6 100	4,04	8 916	3,9501	5 050	26,10	1 255	3,0989
6 050	4,49	8 211	3,9144	5 000	27,19	1 081	3,0342
6 000	7,13	6 520	3,8142	4 950	28,20	946,7	2,9762
5 950	10,10	5 090	3,7068	4 900	28,30	924,4	2,9658
5 900	13,13	4 009	3,6030	4 800	29,08	840,4	2,9245
5 850	14,07	3 738	3,5726	4 700	29,10	835,6	2,9220
5 800	14,20	3 670	3,5647	4 600	29,20	813,3	2,9102
5 750	12,37	4 202	3,6234	4 500	29,30	792,1	2,8987
5 700	10,30	4 955	3,6950	4 400	29,30	792,1	2,8987
5 650	9,08	5 535	3,7431	4 300	29,30	792,1	2,8987
5 600	9,12	5 515	3,7416				

Solution dans le chloroforme à 0,09 g. par litre.

$$c = \frac{0,09}{378}; d = 0,9 \text{ cm.}; \theta_0 = 0^\circ;$$

$$\varepsilon = 4,6 \frac{\log \cos \theta - \log \cos \theta_0}{c \cdot d}.$$

λ	θ	ε	$\log \varepsilon$	λ	θ	ε	$\log \varepsilon$
3 970*	35°37	1 932	3,2860	3 610	69°15	9 685	3,9861
3 825	59,45	6 399	3,8061	3 575*	72,25	11 167	4,0476
3 790	69,15	9 685	3,9861	3 540	69,15	9 685	3,9861
3 765*	72,45	11 338	4,0542	3 480*	63,47	7 516	3,8759
3 750	69,15	9 685	3,9861	3 350	69,15	9 685	3,9861
3 680*	60,31	6 614	3,8204				

Solution dans le chloroforme à 0,18 g. par litre.

$$c = \frac{0,18}{378}; d = 0,3 \text{ cm.}; N_0 = 2600;$$

$$\varepsilon = 2,3 \frac{\log N_0 - \log N}{c \cdot d}.$$

λ	N	ε	$\log \varepsilon$	λ	N	ε	$\log \varepsilon$
3 115	325	14 538	4,1625	2 910*	92,26	23 328	4,3677
3 075	162	19 400	4,2878	2 855	162	19 400	4,2878
3 050*	119	21 557	4,3334	2 800*	195	18 096	4,2576
3 022	162	19 400	4,2878	2 700*	201,9	17 854	4,2516
2 985*	202	17 854	4,2516				
2 960	162	19 400	4,2878				

Tétraphényl-1.1'.3.3' Rubène ⁽¹⁾. F = 335°; P. M. = 532.

Solution dans l'alcool à 0,03 g. par litre.

$$c = \frac{0,03}{532}; d = 0,3 \text{ cm.}; N = 2600;$$

$$\varepsilon = 2,3 \frac{\log N_0 - \log N}{c \cdot d}.$$

λ	N	ε	$\log \varepsilon$
3 105*	650	35 584	4,551
2 975	51,3	100 488	5,002
2 810	650	35 584	4,551

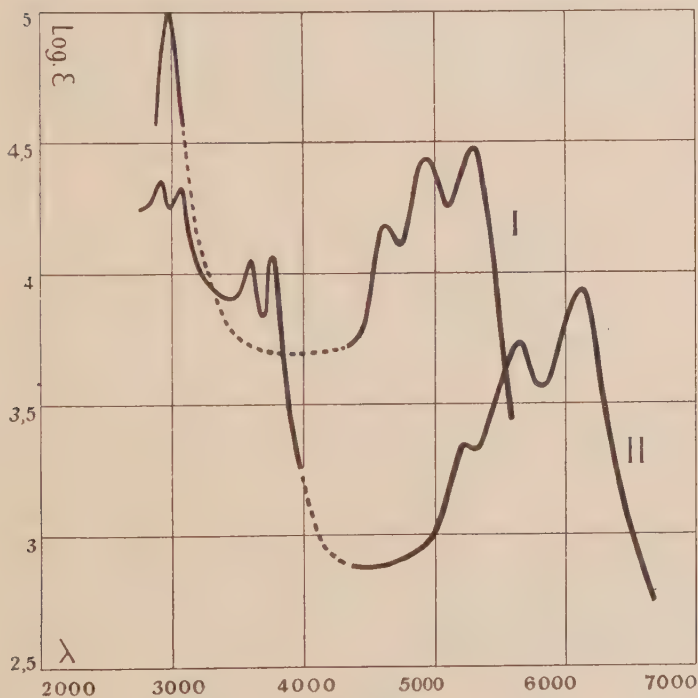


Fig. 2. — I. Tétraphényl-1-1'-3-3' rubène. — II Hydrocarbure bleu.

⁽¹⁾ Les déterminations en lumière visible, ainsi que la courbe d'absorption correspondante ont été données d'une part, par CH. MOUREU et DUFRASSE, *Zeits. für phys. Chem.*, **130**, (1927), p. 472, d'autre part, par A. WILLEMART, *Ann. de Chim.*, [10], **12**, (1929), p. 402.

Déhydrorubrène. $F = 455^{\circ}$; P. M. = 530.

Solution dans le chloroforme à 1 g. par litre.

$$c = \frac{1}{530}; \theta_0 = 0^{\circ}; \varepsilon = 4,6 \frac{\log \cos \theta_0 - \log \cos \theta}{c \cdot d}.$$

d	λ	θ	ε	$\log \varepsilon$	d	λ	θ	ε	$\log \varepsilon$
cm. 0,03	3 980	44°45'	12 113	4,0831	cm. 0,15	3 175*	67°45'	6 861	3,8364
	3 860*	78,45	57 723	4,7613		3 092*	71,36	8 146	3,9109
	3 770	69,15	36 666	4,5642		3 072*	71,39	8 162	3,9118
	3 670*	77,59	55 446	4,7438	0,015	2 618	75,30	97 689	4,9898
	3 553*	66,18	32 194	4,5077		2 540	75,30	97 689	4,9898
	3 505*	67,06	33 333	4,5228		2 480*	73,14	87 773	4,9433

Hydrocarbure C. $F = 400^{\circ}$; P. M. (supposé) = 380.

Solution dans le chloroforme à 0,5 g. par litre.

$$c = \frac{0,5}{380}; \theta_0 = 0^{\circ}; \varepsilon = 4,6 \frac{\log \cos \theta_0 - \log \cos \theta}{c \cdot d}.$$

d	λ	θ	ε	$\log \varepsilon$	d	λ	θ	ε	$\log \varepsilon$
cm. 0,037	3 880	44°45'	14 087	4,1427	cm. 0,037	3 420*	64°14	34 224	4,5342
	3 770*	76,41	60 318	4,7803		3 000	environ	minimum	d'adsorption
	3 680*	67,39	39 708	4,5988	0,02	2 542*	66,49	70 836	4,8502
	3 585*	75,27	56 725	4,7537		2 385*	61,46	56 844	4,7546
	3 465*	64,52	35 169	4,5460					

Hydrocarbure D. $F = 286^{\circ}-287^{\circ}$; $P. M. = 456$.

Solution dans le chloroforme à 1 g. par litre, $c = \frac{1}{456}$, à l'exception des quatre dernières mesures du tableau qui ont été faites sur une solution à 0,2 g. par litre, $c = \frac{0,2}{456}$

$$\theta_0 = 0^{\circ}; \varepsilon = 4,6 \frac{\log \cos \theta_0 = \log \cos \theta}{c \cdot d}$$

d	λ	θ	ε	$\log \varepsilon$	d	λ	θ	ε	$\log \varepsilon$
cm.					cm.				
0,018	3 860	44 15'	17 363	4,2395	0,018	3 430	62° 56'	33 863	4,6004
	3 785	74,23	66 423	4,8223	0,65	3 105	77,39	10 810	4,0338
	3 685	63,28	40 786	4,6104		3 055	78,53	11 536	4,0618
	3 595	73,37	64 092	4,806		3 025	79,00	11 617	4,0648
	3 480	61,32	37 523	4,5742	0,05	2 560	69,15	94 392	4,9749

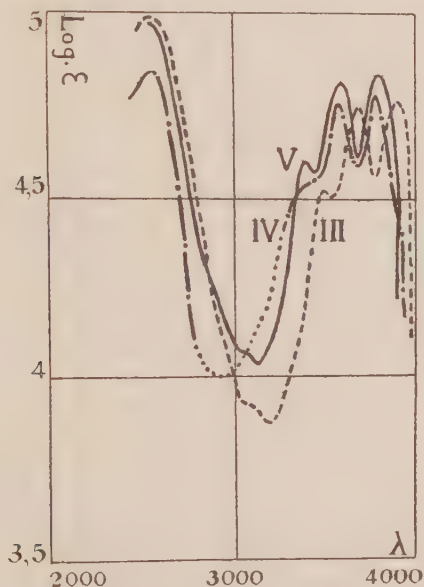


Fig. 3.

III. — Déhydrorubrène.

IV. — Hydrocarbure C.

V. — Hydrocarbure D.

Hydrocarbure A. $F = 302^{\circ} - 303^{\circ}$; P. M. = 532.

Solution dans l'alcool éthylique à 0,09 g. par litre.

$$c = \frac{0,09}{532}; N_0 = 2600; \varepsilon = 2,3 \frac{\log N_0 - \log N}{c \cdot d}.$$

d	λ	N	ε	$\log \varepsilon$	d	λ	N	ε	$\log \varepsilon$
cm.	2 769	1 300	2 045	3,3108	cm.	2 635*	417	5 403	3,7326
2	2 741	272	6 661	3,8235	2	2 602*	363	5 811	3,7642
	2 720	650	4 091	3,6119		2 490*	908	3 106	3,4922
	2 668*	224	7 238	3,8596		2 400	325	6 137	3,7880

Hydrocarbure B. $F = 338^{\circ}$; P. M. = 532.

Solution dans le chloroforme à 0,866 g. par litre.

$$c = \frac{0,866}{532}; \theta_0 = 0^{\circ}; \varepsilon = 4,6 \frac{\log \cos \theta_0 - \log \cos \theta}{c \cdot d}.$$

d	λ	θ	ε	$\log \varepsilon$	d	λ	θ	ε	$\log \varepsilon$
cm.	3 300	44°45'	4 674	3,6696	cm.	3 015*	72°20'	16 252	4,2108
0,09	3 240*	58,10	8 722	3,9406	0,09	2 990*	71,59	16 001	4,2041
	3 210*	55,19	7 686	3,8857		2 975*	72,20	16 252	4,2108
	3 115*	67,39	13 177	4,1196		2 822*	64,14	11 357	4,0450
	3 085*	65,57	12 236	4,0874	0,025	2 450*	77,03	73 374	4,8655

Pseudo-rubrène. $F = 278^{\circ}$; P. M. = 532.

Solution dans le chloroforme à 1 g. par litre

$$c = \frac{1}{532}; \theta_0 = 0^{\circ}; \varepsilon = 4,6 \frac{\log \cos \theta_0 - \log \cos \theta}{c \cdot d}.$$

d	λ	θ	ε	$\log \varepsilon$	d	λ	θ	ε	$\log \varepsilon$
cm.	3 610	44°45'	9 576	3,9811	cm.	3 320*	76°26'	40 572	4,6082
0,038	3 485*	77,03	41 960	4,6228	0,038	2 935	44,45	9 576	3,9811
	3 410*	70,39	30 912	4,4901		2 820*	52,56	14 168	4,1510

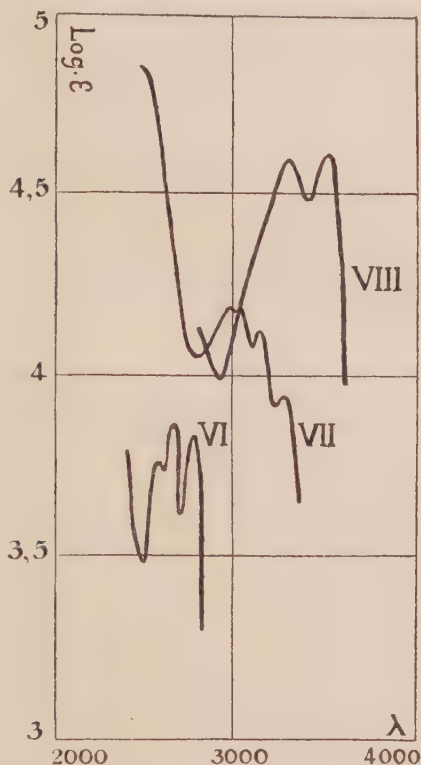


Fig. 4.

VI. Hydrocarbure A ; — VII. Hydrocarbure B
VIII. Pseudo-rubrène

Conclusion. — La plupart des spectres d'absorption des hydrocarbures apparentés au tétraphénylrubène, qui viennent d'être examinés, présentent, par la disposition de leurs bandes, une assez grande analogie. Tout comme le tétraphénylrubène, ces hydrocarbures peuvent être caractérisés par la présence dans leur spectre d'un groupe de trois bandes d'absorption. En général, deux de celles-ci sont d'intensité presque égale, la troisième d'intensité plus faible se place

du côté des courtes longueurs d'onde par rapport aux deux autres.

Une pareille structure spectrale laisserait envisager dans la molécule de ces hydrocarbures, la présence d'un groupement atomique analogue. Les modifications qui lui sont apportées, au cours de transformations chimiques, se traduiraient dans le spectre par un déplacement d'ensemble de ce système de bandes. Suivant la répartition de celles-ci le long du spectre, on peut grouper les hydrocarbures étudiés en trois catégories :

1° Les hydrocarbures colorés, comprenant non seulement le tétraphénylrubène et l'hydrocarbure bleu, les seuls corps colorés envisagés au cours de cette étude, mais aussi les différents hydrocarbures colorés de la famille du rubène dont l'étude spectrophotométrique a déjà été donnée.

Le spectre visible de l'hydrocarbure bleu, d'intensité plus faible que celui du rubène, a ses bandes fortement déplacées du côté du rouge. De plus, son spectre ultra-violet présente, d'une part, tout comme celui du tétraphénylrubène, une forte absorption aux environs de $3\,000\text{ \AA}$, d'autre part, une troisième zone d'absorption à la limite du visible, voisine de celle du déhydrorubène. La présence de l'une et de l'autre de ces zones d'absorption semble indiquer que la molécule du corps bleu renferme à la fois le groupement chromophorique caractéristique d'un rubène, et celui du déhydrorubène ;

2° Les hydrocarbures incolores qui présentent une forte opacité au début de l'ultra-violet, dans la région comprise entre $3\,600\text{--}3\,800\text{ \AA}$, et un maximum de transparence vers $3\,000\text{--}3\,100\text{ \AA}$. Ce groupe comprend l'hydrocarbure C, l'hydrocarbure D dont les spectres se superposent presque et sont presque superposables au spectre du déhydrorubène.

Les spectres de ces substances possèdent entre eux beaucoup de ressemblance et occupent des positions extrêmement voisines, tout au début de l'ultraviolet : l'absorption du déhydrorubrène a lieu pour des longueurs d'onde plus grandes que pour celles de l'hydrocarbure D, et l'absorption de D se produit pour des longueurs d'onde encore un peu plus grandes que pour celles de l'hydrocarbure C.

3° La troisième catégorie comprend les deux hydrocarbures A et B, transparents au début de l'ultra-violet, avec une zone d'absorption aux environs de $3\,000\text{ \AA}$.

La transparence au début de l'ultra-violet de ces produits d'hydrogénation de la molécule $\text{C}^{42}\text{H}^{26}$, concorde bien avec le fait connu que les dérivés saturés sont moins absorbants que les dérivés non saturés correspondants.

En outre, à cette plus grande transparence, correspond une déformation de structure des spectres ; la présence des trois bandes est un phénomène moins caractéristique que dans les spectres précédents.

Enfin le spectre du pseudo-rubrène, isomère des deux hydrocarbures A et B, dont l'absorption se produit autour de $3\,400\text{ \AA}$, vient se placer entre les spectres de ceux-ci et ceux du deuxième groupe. L'absorption de cet isomère du tétraphénylrubène est encore caractérisée par la présence de deux bandes d'égale intensité, mais la troisième, vers $3\,100\text{ \AA}$, est extrêmement faible et n'apparaît pas sur la fig. 4, par suite du mode de représentation graphique qui a été employé. La bande n'a été décelée que qualitativement, sur la courbe provenant directement de l'enregistrement au microphotomètre de la plaque photographique.

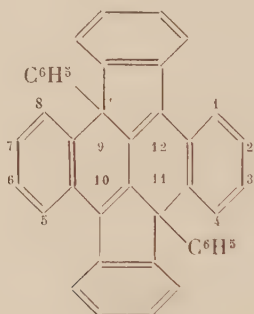
CHAPITRE IV

ESSAI DE DÉTERMINATION DU MÉCANISME DE FORMATION DES HYDROCARBURES OBTENUS AU COURS DE LA RÉACTION DU SODIUM SUR LE DÉHYDRORUBRÈNE ET FORMULES EN RÉSULTANT.

Je me propose, au cours de ce chapitre, d'envisager à l'aide des résultats obtenus, quels peuvent être le mécanisme de formation et la constitution des nouveaux hydrocarbures.

Le déhydrorubrène, d'après la constitution qui lui a été attribuée (¹), est un dérivé diphénylé du dihydrodiphénylène naphtacène de formule $C^{42}H^{26}$.

I



L'action du sodium sur celui-ci, dans les conditions expérimentales indiquées, n'a pas dû provoquer de modifications importantes dans la partie constitutive essentielle de la molécule. Autrement dit le noyau fortement cyclisé, formé

(¹) Ch. DUFRAISSE et L. ENDERLIN, *C. R. Ac. Sc.*, **194** (1932), p. 183.

par l'ensemble du groupement diphénylènenaphtacène a conservé vraisemblablement la structure cyclique fondamentale. En effet si la cyclisation est un phénomène relativement facile à provoquer dans le cas de certaines molécules, l'opération inverse, la décyclisation exige, quand elle se produit sur les noyaux aromatiques, des conditions un peu exceptionnelles.

Par conséquent les hydrocarbures, issus de la réaction sodique, ont dû conserver la structure cyclique initiale du diphénylènenaphtacène. Les modifications apportées à la structure primitive (1) n'ont pu se produire qu'aux points les plus sensibles à l'attaque par le métal.

Des travaux analogues, effectués sur l'anthracène, et qui ont été résumés au chapitre premier, il résulte que l'addition du métal alcalin ne se produit pas sur les groupements substituants de la molécule d'anthracène, mais qu'elle a lieu sur les atomes de carbone en position méso, les plus aptes à réagir. Le cycle naphtacénique, homologue du précédent, doit posséder probablement des propriétés analogues et fixer le sodium en des positions semblables.

Parmi les cinq hydrocarbures qui viennent d'être décrits, deux, les hydrocarbures A et B, se différencient nettement des trois autres. Tous les deux contiennent une molécule d'hydrogène de plus que le corps initial, et la perdent facilement pour redonner le déhydrorubrène.

Ce sont eux qui prennent naissance les premiers ; ils sont de formation relativement rapide, moins de 10 jours. En outre, vis-à-vis de la lumière ultra-violette, ils agissent sensiblement de la même manière ; transparents au début de l'ultra-violet, ils n'absorbent que dans une région voisine de $3\,000\text{ \AA}$.

Leur déshydrogénation, avec retour au déhydrorubrène, indique qu'ils ont conservé la structure de la molécule ini-

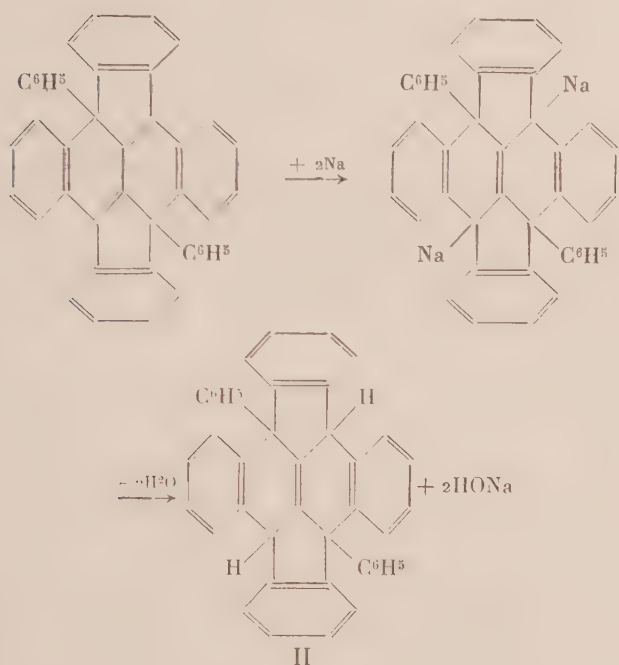
tiale. Les hydrocarbures A et B proviendraient donc d'une addition simple du sodium sur le déhydrorubène, sans réactions accessoires. Elle pourrait par conséquent correspondre à ce qu'on désigne par une addition « normale » du sodium. C'est elle que j'examinerai la première.

Quant aux trois autres hydrocarbures, de formation moins rapide, par suite plus difficile que celle des deux premiers, et de propriétés également toutes différentes, ils résulteraient vraisemblablement d'une action alcaline plus complexe ; elle sera examinée en second lieu.

1^o HYDROCARBURES FORMÉS PAR ADDITION SIMPLE « NORMALE » DE SODIUM.

Hydrocarbure A ; Hydrocarbure B. — Les deux hydrocarbures A et B, fondant respectivement à 302° et à 338°, correspondent d'après l'analyse élémentaire et la cryoscopie à la même formule brute $C^{42}H^{28}$. Ce sont donc deux isomères provenant de l'hydrogénation de la molécule initiale $C^{42}H^{26}$. Leur formation est due vraisemblablement à l'hydrolyse du dérivé organosodé, qui proviendrait lui-même de l'addition de deux atomes de sodium sur une molécule de déhydrorubène.

L'attaque de cette substance par le métal a dû se produire aux points les plus sensibles à cette action. Or, d'après les travaux déjà connus sur l'anthracène, ce sont sur les carbones en position méso que se fixe le sodium. Si on admet, dans le cas du noyau naphtacénique, une réaction analogue, l'addition de deux atomes de sodium à la molécule de déhydrorubène aurait lieu sur les carbones en position 10 et 12. La réaction se formulerait de la façon suivante :



On remarquera que la nouvelle molécule (II) possède quatre atomes de carbone asymétriques, ceux en position 9, 10, 11, 12. Elle est donc susceptible d'exister sous plusieurs formes diastéréoisomériques; l'application de la formule C^{2n-1} en laisse prévoir huit.

Mais ce nombre théorique prévu se trouve en réalité réduit du fait que la formule II possède un centre de symétrie. La représentation de cette molécule à l'aide de modèles ne donne lieu qu'à cinq configurations différentes. De plus certaines de ces constructions sont soumises à une tension plus forte que d'autres, par suite de la présence des groupements phénylènes.

Si maintenant on admet que les modèles présentant le moins de tension correspondent aux molécules ayant le plus

de stabilité et se formant le plus facilement, on s'explique mieux que deux isomères seulement ont été isolés.

Ainsi l'hydrocarbure A et l'hydrocarbure B posséderaient le même schéma plan (II), et seraient des diphényl-9.11 diphénylène-9.12.10.11 tétrahydro-9.10.11.12 naphtacènes, de configurations spatiales différentes; ils seraient par suite diastéréoisomères.

Cependant une seconde forme d'isomérisie est aussi possible; elle consisterait en une isomérisie de position. L'un des hydrocarbures pourrait avoir la constitution II, tandis que l'autre proviendrait de l'addition de deux atomes de sodium sur l'un des cycles extrêmes du noyau naphtacénique.

Certaines conditions expérimentales, notamment la durée de la réaction, semblent écarter cette possibilité. Si, en effet, deux carbones des cycles extrêmes étaient aptes à fixer du sodium comme le font les deux carbones 10 et 12, on devrait, en prolongeant l'action du métal, fixer deux atomes de celui-ci sur chaque paire d'atomes de carbone. Le dérivé tétrasodé fournirait alors un dérivé tétrahydrogéné. L'expérience montre que le degré d'hydrogénation de la molécule $C^{42}H^{26}$ ne dépasse pas celui correspondant au terme $C^{42}H^{28}$.

Puisque la majeure partie des nombreux atomes de carbone doublement liés reste indifférente à l'action du métal alcalin, il faut bien admettre que l'addition ne se produit qu'aux points les plus sensibles à l'attaque par le sodium, qui doivent être les carbones en position méso. Cette observation paraît ainsi écarter l'hypothèse d'une isomérisie de position.

2^o HYDROCARBURES FORMÉS AU COURS D'UNE RÉACTION SODIQUE COMPLEXE.

Les trois hydrocarbures qui constituent cette nouvelle catégorie sont : l'hydrocarbure bleu, l'hydrocarbure C ($F. = 400^{\circ}$), et l'hydrocarbure D ($F. = 286^{\circ}$). Ils diffèrent essentiellement des hydrocarbures du premier groupe par les faits suivants :

Ils ne se transforment pas en déhydrorubrène par traitement à la litharge.

Ils ne s'obtiennent en quantité importante, 10 o/o pour chacun des deux premiers et près de 60 o/o pour le troisième, qu'au cours d'expériences de longue durée, plus de trois mois. Dans ces conditions, les hydrocarbures du premier groupe ne se retrouvent plus qu'en très petite quantité.

Ces résultats laissent déjà supposer que leur formation doit être moins simple que celle des hydrocarbures A et B. Mais où l'action du sodium sur le déhydrorubrène apparaît réellement complexe, c'est à l'analyse élémentaire du corps bleu et du corps C qui ont été trouvés l'un et l'autre moins hydrogénés que l'hydrocarbure initial mis en réaction.

L'hydrocarbure C par chauffage avec de la litharge se transforme en dérivé bleu et celui-ci hydrogéné redonne le corps C. Cette transformation inverse montre que la constitution de l'hydrocarbure bleu et celle de C ne diffèrent entre elles que par la présence d'atomes d'hydrogène en plus ou en moins ; l'analyse élémentaire indique que la différence consiste en deux atomes d'hydrogène.

Quant à l'hydrocarbure D, il représente le cas le plus compliqué : par ses propriétés il sert d'intermédiaire entre le premier et le deuxième groupe. La composition centésimale de D est bien la même que celle de A et de B, mais son poids moléculaire a été trouvé plus petit ; de plus par traitement à la litharge il fournit le dérivé bleu.

Hydrocarbure bleu. — La solubilité de l'hydrocarbure bleu étant insuffisante dans la plupart des solvants cryoscopiques pour des déterminations précises de poids moléculaire, j'ai tenté de rechercher cette valeur par la voie chimique.

Pour cela j'ai fait réagir la substance sur le brome en solution chlôroformique, dans l'espoir que deux atomes d'halogène pourraient se fixer par addition sur une des doubles liaisons. La fixation du brome ne se fait que lentement, et elle paraît s'effectuer surtout par substitution, ainsi qu'en témoigne l'abondant dégagement de vapeurs d'acide bromhydrique. Il a donc fallu renoncer à connaître la valeur, même approchée, du poids moléculaire.

D'après l'analyse élémentaire, la teneur en hydrogène de l'hydrocarbure bleu a été trouvée de 4,49 o/o, tandis que celle du déhydrorubrène a été trouvée de 5,20 o/o. Ces résultats indiquent nettement que la teneur en hydrogène du dérivé coloré est plus faible que celle de la substance initiale. Le déficit de 13,6 o/o correspond à peu près à une perte de quatre atomes d'hydrogène.

Cette déshydrogénation du déhydrorubrène, dans une réaction hydrogénante est assez singulière, d'autant que tous les atomes d'hydrogène contenus dans la molécule sont solidement liés.

Nous allons discuter les possibilités qui permettent d'imaginer une perte d'hydrogène aboutissant à une formule vraisemblable pour le corps bleu.

La première hypothèse qui se présente à l'esprit consiste en l'enlèvement pur et simple d'atomes d'hydrogène à la molécule initiale $C^{42}H^{26}$. L'analyse ayant montré qu'il s'agissait de l'élimination de quatre atomes, la nouvelle formule devrait s'écrire $C^{42}H^{22}$.

Mais dans ce cas sous quelle forme l'hydrogène s'élimi-

nera-t-il, et que deviendra la formule I après la suppression de ces atomes d'hydrogène ?

L'élimination en nature sous la forme moléculaire doit être écartée : un dégagement d'hydrogène correspondrait, dans le cas des essais 8 et 9 pages 50 et 51, à un volume de près de 20 cm³. Celui-ci provoquerait, à l'intérieur du récipient, une augmentation de pression voisine de 1/6 d'atmosphère, cette surpression ne saurait donc passer inaperçue. Comme dans aucune expérience elle n'a été observée à l'ouverture du flacon, on peut en conclure qu'il n'y a pas eu de dégagement d'hydrogène au cours de la réaction.

On pourrait alors admettre que les atomes de cet élément se sont portés sur les molécules voisines dont certaines, comme on l'a vu, ont été effectivement hydrogénées. Mais on a vu également que cette hydrogénation était due plutôt à la formation d'un dérivé sodé qu'à une addition primaire d'hydrogène.

Peu admissible du point de vue expérimental, l'hypothèse de la déshydrogénation simple est encore moins satisfaisante du point de vue théorique, quand il s'agit de fixer la constitution de la molécule résultante.

Pour passer de la constitution initiale (formule I) à celle du dérivé coloré, on pourrait, par exemple, supposer que des carbones deviennent trivalents, auquel cas l'hydrocarbure bleu serait un radical libre. Cette constitution éminemment favorable aux teintes profondes expliquerait bien la coloration, mais très mal par contre l'inertie vis-à-vis de certains réactifs. C'est ainsi que le corps bleu réagit lentement avec le brome, que ses solutions sont pratiquement inaltérables à l'air et sont peu sensibles à l'action de la lumière.

Si l'on écarte, comme peu vraisemblable, la structure d'un radical libre, on peut envisager que les valences restées libres se satureront mutuellement par polymérisation ou par cyclisation.

La polymérisation et, même, la simple dimérisation

paraissent peu probables ; le corps bleu se sublime en effet facilement. Cette tension de vapeur relativement élevée donne à supposer que le poids moléculaire est plus faible que celui de l'hydrocarbure initial, lequel n'est pas facilement sublimable.

Quant à de nouvelles cyclisations à l'intérieur de la molécule, on est bien embarrassé pour en esquisser qui soient en relation avec la coloration bleue de l'hydrocarbure. La saturation des quatre valences des atomes de carbone 9 et 11, subsistant malgré tout, détruit l'harmonie de la conjugaison des doubles liaisons, qui est un facteur important de la coloration.

Il semble donc bien que l'hydrocarbure bleu ne se soit pas formé par la seule perte d'hydrogène : ce qui exclut la formule $C^{42}H^{22}$.

Mais il existe un autre moyen d'appauvrir une molécule en hydrogène : il consiste à enlever des groupements hydrocarbonés plus riches en hydrogène que la molécule dans son ensemble. Tel est en particulier le cas du phényle C^6H^5 .

En amputant la formule $C^{42}H^{26}$ de deux fois le groupement C^6H^5 , on obtient la formule $C^{30}H^{16}$ dont la teneur en hydrogène est égale à 4,29 o/o, plus près par conséquent de la valeur trouvée 4,49 o/o que 4,21 fourni par $C^{42}H^{22}$. Si cette nouvelle formule $C^{30}H^{16}$ est conforme aux résultats de l'analyse, elle n'en repose pas moins, il faut l'avouer, sur une hypothèse quelque peu audacieuse : l'élimination par le sodium de deux groupements phényles.

Néanmoins la scission de certaines molécules organiques sous l'action du métal alcalin a été déjà démontrée pour différentes substances (¹). C'est ainsi, par exemple, que le

(¹) W. SCHLENCK et E. MARCUS *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, **47** (1914), p. 1664 ; K. ZIEGLER et F. THIELMANN, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, **56** (1923), p. 1740 ; J. B. CONANT et B. S. GARVEY JR., *J. Am. Soc.*, **49** (1927), p. 2599 ; P. L. SALZBERG et C. S. MARVEL, *J. Am. Chem. Soc.*, **50** (1928), p. 1737 ; GILLESPIE et C. S. MARVEL, *J. Am. Chem. Soc.*, **52** (1930), p. 3368 ; Ch. B. WOOSTER, *Chem. Rev.*, **11** (1932), p. 1.

pentaphényle éthane réagissant avec le potassium métallique, se trouve décomposé en triphénylméthyle potassium et en diphenylméthyle potassium; de même certains éthers oxydes ROR' sont scindés dans les mêmes conditions en ROK et $\text{R}'\text{K}$. De plus nous avons démontré, Ch. Dufraisse et moi-même⁽¹⁾, que l'élimination d'un groupe C^6H^5 avait lieu dans des conditions, au moins aussi inattendues. C'est, en effet, en faisant réagir le réactif de Grignard et le magnésium métallique sur un dérivé oxygéné du rubène, le tétraphényl-1.1'.3.3'diépoxy-1.1'.3.3'tétrahydro-1.1'.3.3' rubène, que nous avons obtenu un hydrocarbure déphénylé par rapport au tétraphénylrubène : le triphényl-1.3.3' rubène.

L'accord approximatif avec les données analytiques, l'analogie avec les réactions de scission, ne me seraient d'ailleurs pas apparus comme des arguments à prendre en considération, s'il n'y avait pas en même temps un accord satisfaisant entre la formule de constitution correspondante et la coloration de l'hydrocarbure.

La perte de deux radicaux C^6H^5 transforme la formule I en la formule V. Celle-ci par sa cyclisation très poussée, par ses nombreuses doubles liaisons toutes en position conjuguée, présente déjà des indices en faveur de la coloration. Mais fait plus important encore, on y retrouve la structure bifulvénique d'un rubène, compliquée par deux cyclisations supplémentaires, tout cet ensemble constituant d'après les exemples connus un chromogène puissant.

Mais on peut préciser davantage. En comparant le spectre d'absorption de l'hydrocarbure bleu à celui du tétraphényl-1.1'.3.3' rubène, on constate entre les deux beaucoup de ressemblances. Le spectre du corps bleu, ainsi que je l'ai indiqué au chapitre III, est composé en lumière visible d'un

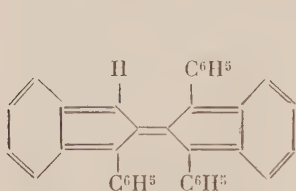
(1) Ch. DUFRAISSE et M. BADOCHÉ, *C. R. Ac. Sc.*, 1931, p. 242.

système de trois bandes caractéristiques d'un rubène ; de plus tout comme celui-ci il possède une zone d'absorption vers 3 000 Å.

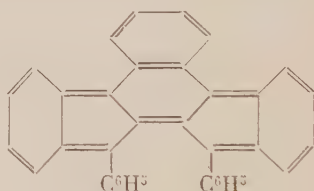
Dès lors la formule V apparaît déjà moins imaginaire qu'on était en droit de le croire avant ces dernières considérations.

Ainsi l'analogie des spectres d'absorption qui se poursuit d'ailleurs chez tous les dérivés du rubène à structure bifulvénique, laisse admettre volontiers qu'on doit retrouver cette structure chez le corps bleu.

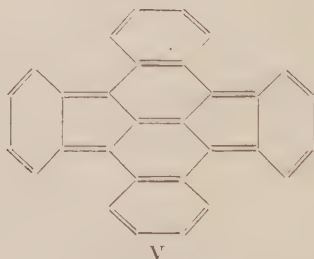
Cette analogie peut être encore poussée plus loin. En effet, Ch. Dufraisse et moi-même avons obtenu un hydrocarbure violet IV ⁽¹⁾ le diphenyl-1.1', (o-phénylène)-3.3' rubène, donc doué d'une teinte plus profonde que le tétraphénylrubène, en provoquant simplement une cyclisation sur le groupement bifulvénique du triphényl-1.1'.3' rubène (III).



III
Triphényl-1.1'.3' rubène



IV
Diphényl 1.1',
(o-phénylène)-3.3' rubène



V
Hydrocarbure bleu

(1) Ch. DUFRAISSE et M. BADOCHÉ, *C. R. Ac. Sc.*, 493 (1931), p. 529.

Comme on le voit il a donc suffi d'une seule cyclisation sur le groupement chromogène initial pour déterminer un déplacement important du système de bandes vers le rouge, qui est d'environ $800 \text{ \AA}$ pour la première bande (fig. 5). On

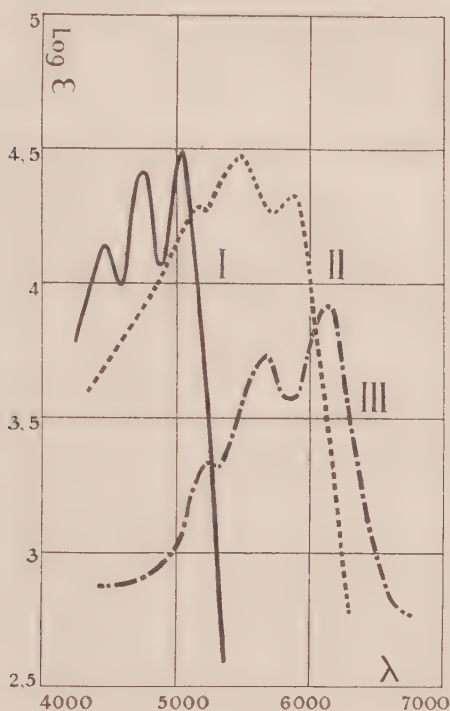


Fig. 5.

- I. — Triphényl-1.1'.3' rubène.
 II. — Diphényl-1.1',o-phénylène-3.3' rubène.
 III. — Hydrocarbure bleu.

peut alors envisager qu'à une nouvelle cyclisation sur le même groupement, correspondra un nouveau déplacement du spectre vers les grandes longueurs d'onde.

Or si l'on rapproche le spectre d'absorption de l'hydro-

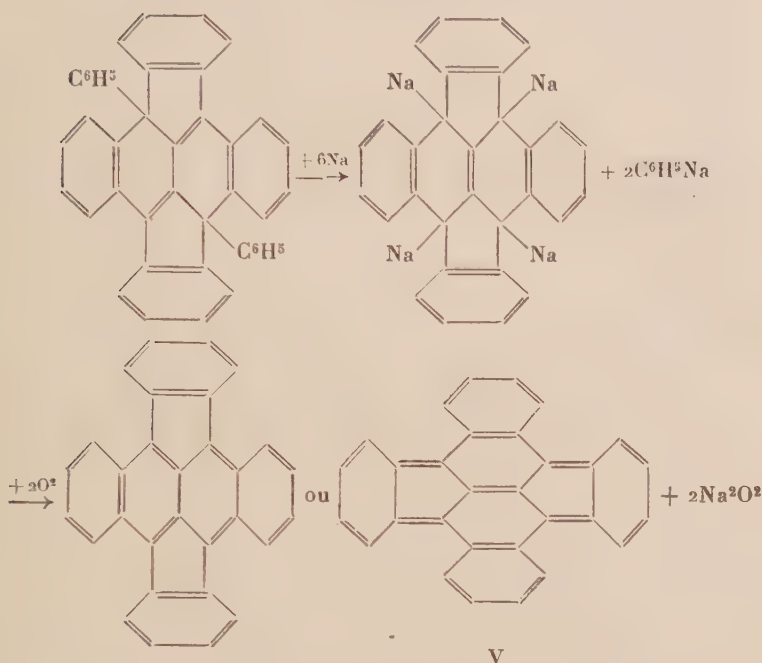
carbure bleu de ceux des hydrocarbures III et IV, on observe justement un déplacement graduel du côté du rouge du système des trois bandes, avec, sans doute, de sensibles déformations qui n'ont pas lieu de surprendre après une et surtout deux cyclisations.

En conséquence, je crois pouvoir me permettre de proposer pour l'hydrocarbure bleu la formule V, qui en fait le *bis* (*o*-phénylène)_{1.1'.3.3'} rubène.

Cette constitution, tirée d'une considération sur la couleur de la substance, explique aussi, dans une certaine mesure, quelques-unes de ses propriétés chimiques. La structure fortement cyclisée ne doit pas donner prise facile aux agents chimiques ; en particulier l'attaque à la lumière solaire par l'oxygène atmosphérique, ainsi que je l'ai indiqué, ne se produit que fort lentement.

Quant au mécanisme rendant compte du passage de la formule I à la formule V, on peut envisager le suivant : deux atomes de sodium se fixeraient par addition sur chacun des atomes de carbone 10 et 12, puis la réaction se prolongeant, quatre nouveaux atomes de métal réagiraient par substitution sur les atomes de carbone 9 et 11, avec élimination des deux groupes C^6H^5 sous forme de C^6H^5Na , par exemple. Il y aurait ainsi formation d'un dérivé tétrasodé du diphenylène naphtacène. L'élimination des quatre atomes de sodium s'effectuerait ensuite soit par action de l'oxygène atmosphérique à l'ouverture du flacon, soit même durant l'expérience par réaction sur les molécules voisines incomplètement sodées.

Dans ce cas on pourrait formuler cette suite de réactions de la façon suivante :



D'après le mode de formation envisagée, à chaque molécule du corps bleu correspondrait la mise en liberté de deux molécules de benzène ; il aurait donc fallu confirmer la constitution présumée par la détermination qualitative et quantitative du benzène qui a pris naissance. Si une telle recherche n'a pas été entreprise jusqu'à présent c'est qu'elle nécessiterait une technique particulièrement minutieuse, pour éviter l'apport de toute trace de benzène par les matières réagissantes ou par les solvants. En effet la quantité de cette substance qui aurait pu se former est inférieure à 0,3 g., quantité théorique fournie par 2 g. de déhydro-rubréne ; par conséquent, en toute rigueur, le xylène doit être éliminé comme milieu servant à la pulvérisation du sodium ; de plus l'éther, vu les grandes quantités employées, devra être soumis à un contrôle très sévère. Enfin la récupération des

solvants : eau et éther, demande de telles précautions et implique des opérations si difficiles que je n'ai pas cru devoir l'entreprendre.

Hydrocarbure C. — Si on convient d'attribuer à l'hydrocarbure bleu la formule de constitution V, l'hydrocarbure C, qui est son dérivé dihydrogéné ne diffère de la constitution précédente que par une molécule d'hydrogène en plus.

Pour expliquer la présence de la molécule d'hydrogène supplémentaire, il faut supposer que l'action de l'eau ne porte que sur deux atomes de métal ; soit qu'il n'en reste que deux de fixés, soit qu'il y ait élimination partielle du sodium fixé, sous l'action de l'oxygène atmosphérique à l'ouverture du flacon.

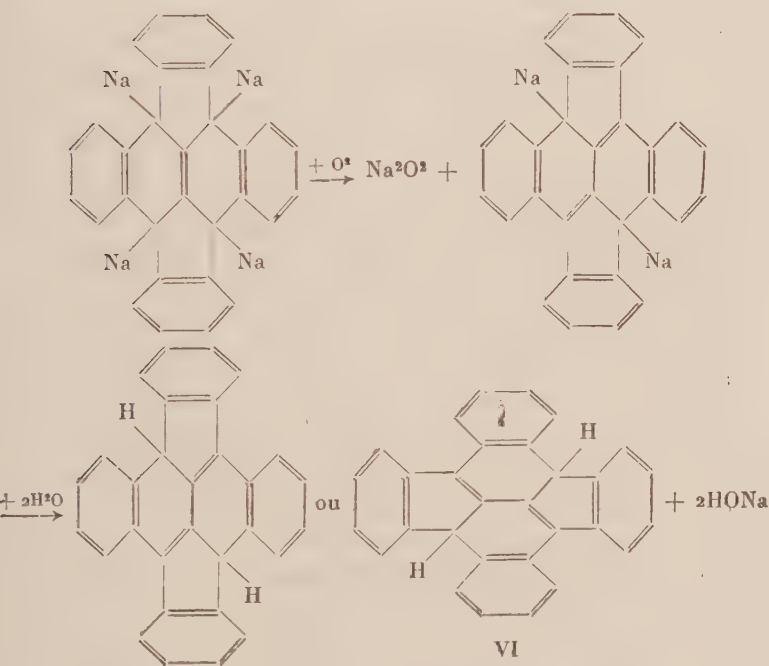
Quoi qu'il en soit, les deux atomes d'hydrogène occupent vraisemblablement deux des quatre positions : 9. 10. 11. 12 ; il est difficile *a priori* de les spécifier.

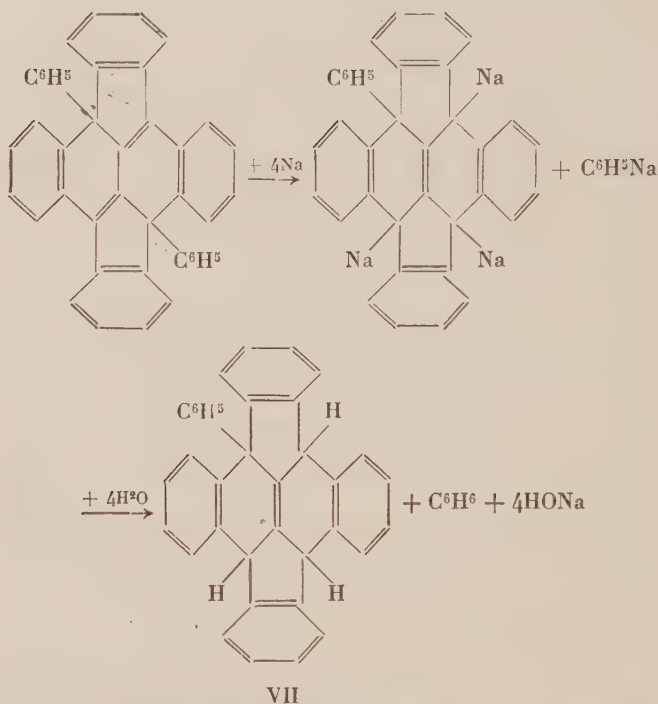
Toutefois on peut trouver dans la comparaison des spectres d'absorption un indice en faveur de certaines positions, notamment celles en 9 et 11. Les spectres d'absorption de l'hydrocarbure C et du déhydrorubène ont de grandes analogies ; l'un et l'autre de ces spectres présentent le même système de trois bandes disposées de la même façon mais dont l'ensemble est légèrement déplacé, les bandes d'absorption de C se trouvent décalées du côté des courtes longueurs d'onde.

L'analogie des spectres d'absorption laisse entrevoir une analogie dans la position des substitutions comme nous l'avons déjà remarqué, Ch. Dufraisse et moi-même, au cours de recherches précédentes. C'est ainsi que chez le triphényl-1.1'.3' rubène, corps dans lequel un groupement C^6H^5 du tétraphényl-1.1'.3.3' rubène est remplacé par un atome d'hydrogène, le système de bandes n'est pas modifié mais décalé vers les courtes longueurs d'onde. Une observation semblable se retrouve également chez de nombreux hydro-

carbures aromatiques, en particulier pour l'anthracène et ses dérivés méso, mono ou diphénylés.

Ainsi bien souvent, le remplacement d'un groupe phényle par un atome d'hydrogène détermine un déplacement du spectre d'absorption vers les courtes longueurs d'onde. On pourrait alors admettre par suite du déplacement analogue des spectres que les deux atomes d'hydrogène de l'hydrocarbure C occupent la place des deux groupements phényles fixés à la molécule initiale du déhydrorubrène. L'hydrocarbure C serait alors un *bis* (o-phénylène)-9.12.11.10. dihydro-9.11 naphtacène ou encore un *bis* (o-phénylène)-1.1'.3.3' dihydro-1.3' rubène (VI) dont la formation pourrait être schématisée de la manière suivante :

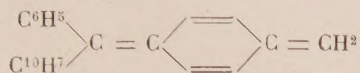




Si on compare maintenant, d'une part la formule de D (VII), à celle de A ou de B (II) et d'autre part, les spectres d'absorption de ces mêmes substances, on constate un phénomène contraire à celui que l'on aurait attendu. Cependant les molécules représentées par les deux formules II et VII sont dans le même état de saturation, de plus D pourrait résulter de A par la substitution d'un groupe C^6H^5 par un atome d'hydrogène, et par conséquent le spectre de A devrait être plus près du rouge que celui de D. C'est l'inverse qui a été observé.

Cette objection n'est pas toutefois de nature à faire rejeter la formule VII : il y a des antécédents. Des exemples déjà connus, montrent que parfois on est bien obligé d'admettre qu'un atome d'hydrogène est un chromophore plus impor-

tant qu'un groupement phényle. C'est ce qui a lieu, en particulier avec l' ω -(phényl α -naphtyl)quinodiméthane qui est



bleu⁽¹⁾, tandis que l' ω -(phényl α -naphtyl)- ω' -diphényl-quinodiméthane n'est que rouge orangé⁽²⁾.



L'hydrocarbure D pourrait donc fort bien lui aussi, faire exception à la règle.

En résumé, les formules qui ont été attribuées aux nouveaux hydrocarbures ne sont peut être pas définitives : elles manquent encore de preuves décisives et soulèvent quelques objections. Mais elles ont pour elles d'expliquer rationnellement les réactions de formation, les relations mutuelles et les principales propriétés de ces corps. Leur valeur ne pourra être jugée en dernier ressort qu'après d'autres séries de travaux.

⁽¹⁾ W. SCHLENK et E. MEYER, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 52 (1919), p. 8.

⁽²⁾ TSCHITSCHIBABIN, *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 41 (1908), p. 2770.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Relations entre la constitution
et les propriétés magnétiques d'un corps.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 4 Mars 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

